



FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Física Aplicada

**Desarrollo de catalizadores de Wolframio
altamente activos y selectivos para la síntesis
de dimetil éter. Efecto de la estructura y de la
interacción con el soporte**

Memoria para aspirar al grado de
DOCTOR

Rosa María Ladera Gallardo

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2013



FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Física Aplicada

Memoria para aspirar al grado de
DOCTOR

Rosa María Ladera Gallardo

**Desarrollo de catalizadores de Wolframio
altamente activos y selectivos para la síntesis
de dimetil éter. Efecto de la estructura y de la
interacción con el soporte**

Directores:

Dr. D. Sergio Rojas Muñoz
Científico Titular

Dr. D. Manuel Ojeda Pineda
Científico

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)
Madrid, 2013



Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer a los directores de esta Tesis Doctoral, Dr. *Sergio Rojas Muñoz* y Dr. *Manuel Ojeda Pineda* por su continuo apoyo, dirección y comentarios durante todo este tiempo. Fruto de ello es esta tesis doctoral.

Quisiera agradecer especialmente al Prof. *José Luis García Fierro*, por su apoyo, ánimo y dedicación durante todos estos años. Agradecer a José Luis y Sergio que en su día confiaron en mí y me permitieron formar parte de este grupo de trabajo donde he crecido científica y personalmente.

Agradecer a la Comunidad de Madrid por el *Contrato de Personal Investigador de Apoyo*, que me ha permitido desarrollar esta Tesis Doctoral.

Quisiera agradecer sinceramente a todos los servicios del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, a todo el personal de la Unidad de Apoyo siempre dispuesto a ayudar y orientar, a Nuria y Alberto que me han ayudado siempre con *el papeleo*, al Servicio de Mantenimiento, Informática y Almacén por la amabilidad con la siempre me han atendido. Muy especialmente a Paco Chacón, sin él las medidas de actividad recogidas en esta Tesis no hubieran sido posibles.

Ringraziare sinceramente ad Elisabetta Finocchio e il Prof. Guido Busca dell'Università degli Studi di Genova per accettarmi nel suo laboratorio ed insegnarmi tanto di spettroscopia infrarossa. Grazie ad Elisabetta e Tania per aiutarmi in tutto e fare più comoda il mio soggiorno nella città.

Gracias al personal investigador del grupo de Energía y Química Sostenibles al que seguro que en algún momento he acudido para pedirles opinión o consejo: José Miguel, Rufino, Pilar, Mariví, Manolo, Rafa, Consuelo, Miguel, Bárbara.

Quisiera agradecer a todas las personas que me han acompañado durante estos años, a los que *ex-catalíticos* repartidos por el mundo que han dejado una huella en catálisis: Patri H., Tirma, José Ángel, Desi, M^a Elena, Cruz, Inés, Sara, Sheima, Nikos, Manuel M., María B., David. A los que vinieron de estancia y dejaron su esencia: Amalia, Andresito, Cristian, Cecilia...

Mención especial para Ana Carolina Hija e Irantzu a las que tanto echo de menos en el día a día y no me acostumbro a que estén lejos; a Fran aunque esté más cerca también se le extraña en el Instituto.

Gracias a Sergio G. por ayudarme siempre y descubrirme la cinta de grafito; junto con Lola forman una pareja entrañable con los que merece la pena recorrerse Escocia. A Manuel, Antonio, Mario, Patricia, Ana I., Jaime, Laura G., por todos los cafés y conversaciones. A mis compis de dibujo: Reich y Horti que son dos verdaderos artistas.

A los *catalíticos* que siguen aquí y que cada día me ayudan y enseñan cosas nuevas: M. Carmen, Gofu, Horacio, Rut, Aldosary. Agradecer especialmente a Paco, porque siempre está ahí dispuesto a ayudar. A las chicas del XPS: Bea, Laura B. y Super-Vanesa siempre con una sonrisa y siempre dispuestas a echarte una mano en todo.

Gracias a Gema, Noelia A., María José *La wap* y Fernando por amenizar las comidas todos los días. A mi grupito del café de después de comer: a Patri Pe, con la que he vivido tantísimos buenos momentos, con la que he reído hasta llorar y he conversado durante horas; a Noelia punto Mota que llegará lejos y espero que algún día escriba un libro con todas sus frases; a mi paisana Inma-culada que con su salero, alegría e historias siempre nos hace reír; a Zirvita que me enseñó el baile del caballo, ehh.... si; a *La Varero* siempre dispuesta a ayudar y compartir.

A mi Cristi, la gente del Instituto no concibe a la una sin la otra, pero es que yo tampoco... aun hoy se escuchan en el búnker el eco de nuestras risas, la que un día llegó y se sentó al fondo se ha convertido en mi compi, confidente y amiga. Agradecerle que por ella conocí a Coviti, otra de mis grandes descubrimientos en Madrid. Gracia Covi por enseñarme tanto de la vida, por ser un ejemplo a seguir y dejarme levantarte siempre que quiero, gracias amiga.

A Marisi, a la que encontré de casualidad y en muy poco tiempo se convirtió en alguien muy especial para mí. Gracias por escucharme siempre, por aconsejarme y estar a mi lado en todo. Hay cosas que perduran en la distancia y el tiempo, nuestra amistad es una de ellas.

A los amigos de siempre que pasan los años y sigue estando ahí: Palomi, Nel, Ángel y Rebeca, aunque no nos veamos todo lo que me gustaría sé que puedo contar con vosotros.

A mi familia por su incondicional apoyo siempre, muy especialmente a mis padres, gracias a los cuales soy lo que soy y estoy donde estoy. A mis sobrinitos, de los que estoy tan orgullosa y son famosos entre mis amigos porque no paro de hablar de ellos.

Por último a Juanma, mi compañero de aventura en la vida, juntos llegamos a Madrid y juntos empezamos una nueva etapa ahora. Gracias por creer en mí, quererme tal como soy y hacerme reír cada día. A mí también me preguntan cómo puedo estar contigo 24 h... Cuando eres feliz 24 h pasan en un segundo, y un segundo no es tanto ¿no?

Contenido

Resumen de la Tesis Doctoral (<i>with English version</i>)	13
Capítulo 1. Introducción	23
Capítulo 2. Objetivos	53
Capítulo 3. Técnicas experimentales	57
Capítulo 4. Support effects in WO _x -based catalysts for methanol dehydration to dimethyl ether	89
Capítulo 5. Loading effects in WO _x /TiO ₂ catalysts for methanol dehydration to dimethyl ether	121
Capítulo 6. Loading effects in TiO ₂ supported HPA catalysts for methanol dehydration to dimethyl ether	153
Capítulo 7. Support effects in supported HPA catalysts for methanol dehydration to dimethyl ether	201
Conclusiones generales de la Tesis Doctoral (<i>with English version</i>)	227
Referencias	233
Anexos	247
Anexo1. Símbolos, letras griegas y acrónimos	247

Resumen / Summary

RESUMEN

Actualmente el petróleo sigue siendo la principal fuente de obtención de productos químicos y combustibles líquidos, pero su uso no es sostenible medioambientalmente. Las cada vez más exigentes legislaciones medioambientales, el elevado, a la vez que volátil, precio de los combustibles fósiles y la preocupación de los Estados por asegurar la seguridad en el abastecimiento de combustibles fósiles, hace necesario la búsqueda de fuentes alternativas de energía.

En este escenario el DME se perfila como un combustible alternativo en varios sectores energéticos, incluyendo su uso como aditivo o sustituto del combustible de motores diesel, ya que presenta bajas emisiones contaminantes, y que es posible su producción a gran escala mediante tecnologías de deshidratación de metanol. Además, el DME es intermedio químico de nuevas rutas de síntesis de hidrógeno, olefinas, ácido acético y gasolina. La síntesis de DME mediante la deshidratación de metanol es la más extendida, y se lleva a cabo en presencia de catalizadores ácidos, generalmente basados en gamma-alúmina y zeolitas. Los requisitos generales que deben cumplir estos catalizadores son: elevada actividad en la conversión de metanol y elevada selectividad hacia dimetil éter. Además, deben ser estables bajo las condiciones de reacción utilizadas y no formar depósitos carbonosos que bloqueen la superficie activa del catalizador. En la deshidratación de metanol, las propiedades ácidas de los catalizadores son cruciales para determinar el rendimiento catalítico.

En esta tesis doctoral se han estudiado catalizadores ácidos de wolframio en la síntesis de dimetil éter a partir de metanol. Concretamente, se ha estudiado el efecto de la estructura del wolframio, la naturaleza del soporte y el efecto de la interacción wolframio-soporte en la acidez de estos catalizadores, y como afectan todos estos factores en la producción de dimetiléter.

Los Capítulos 4 y 5 de esta Tesis están centrados en el estudio de **óxidos de wolframio soportados**. Se ha estudiado en primer lugar el efecto del soporte (**Capítulo 4**), para lo cual se han preparado catalizadores de WO_x soportado sobre distintos materiales inorgánicos tales como SiO_2 , TiO_2 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En segundo lugar se ha estudiado el efecto de la carga en catalizadores WO_x/TiO_2 variando la cantidad de wolframio soportado entre 0.3 y 9.0 at.W nm^{-2} (**Capítulo 5**). Los catalizadores han sido caracterizados de forma exhaustiva, observándose que la morfología y rendimiento catalítico varía con el soporte. La dispersión del óxido de wolframio sobre SiO_2 es muy baja, dando lugar a la formación de cristales de WO_3 de gran tamaño que presentaron una baja actividad catalítica. Sin embargo, las especies WO_x se encuentran bien dispersas sobre la superficie de TiO_2 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El estudio del efecto de la carga en los catalizadores soportados sobre TiO_2 demostró que la alta dispersión de estas especies WO_x se mantiene hasta cargas próximas a la monocapa (4.5 at.W nm^{-2}). Para cantidades de óxido de wolframio ≤ 0.9 at.W nm^{-2} , se observan principalmente especies monoméricas WO_x que mostraron bajas velocidades de conversión de metanol. El aumento de la carga de wolframio en los catalizadores conlleva la polimerización de estas especies sobre la superficie del soporte. Se observó que la presencia de centros ácidos Brønsted en los catalizadores soportados está relacionada con la presencia de especies poliméricas WO_x . Los estudios de actividad catalítica demostraron que existe una relación entre la velocidad de conversión de metanol y la presencia de centros ácidos Brønsted fuertes.

En los capítulos anteriores se mostró la importancia de los sitios ácidos Brønsted para la producción de DME en catalizadores basados en wolframio. Por tanto se abordó el estudio de sólidos de wolframio conteniendo principalmente centros ácidos Brønsted. Los materiales seleccionados fueron materiales **heteropoliácidos de wolframio con estructura Keggin (HPA)**. Estos materiales presentan una elevada acidez Brønsted que los hacen muy activos en las reacciones de catálisis ácida; sin

embargo, tienen como desventaja una área superficial muy baja y una pobre estabilidad térmica, lo cual dificulta su uso a nivel industrial. Con el fin de aumentar el área superficial y mejorar la estabilidad térmica se han preparado catalizadores HPA soportados. En primer lugar se han preparado catalizadores HPA/TiO₂ variando la cantidad de HPA entre 0.9 y 9.0 unidades Keggin por nm² de soporte. Se ha estudiado su estructura molecular, su estabilidad térmica, sus propiedades ácidas y su actividad catalítica en la reacción de deshidratación de metanol (**Capítulo 6**). Se concluyó que la estructura Keggin del HPA no se ve modificada al soportar el HPA y que la estructura es estable a las temperaturas de reacción empleadas. Se observó que los catalizadores HPA presentan una elevada acidez Brønsted que los hacen altamente activos en la síntesis de dimetil éter a partir de metanol a temperaturas entre 413 y 453 K. Estas temperaturas son alrededor de 100 K menores a las comúnmente usadas para esta reacción. Se observó mediante un estudio de *in situ* DRIFT y espectrometría de masas acoplada, que la actividad del HPA aumenta considerablemente al soportar, debido a que se favorece la accesibilidad de las moléculas de metanol a los centros activos del HPA.

En una segunda etapa se ha estudiado el efecto del soporte (TiO₂, SiO₂, ZrO₂, γ -Al₂O₃) en los catalizadores HPA (**Capítulo 7**). Se ha utilizado una carga de HPA de 4.5 unidades Keggin por nm² de soporte. Los catalizadores han sido exhaustivamente caracterizados mediante adsorción-desorción de N₂, difracción de rayos X (XRD), espectroscopia Raman, isothermas de adsorción de NH₃ y resonancia magnética nuclear de protón en estado sólido (¹H-RMN). Se ha encontrado que la fortaleza de la interacción entre el HPA y el soporte depende de las propiedades ácido-base del soporte. De esta manera, la estructura Keggin permanece intacta sobre soportes tales como el TiO₂, SiO₂ y ZrO₂. Por otro lado, al soportar HPA sobre materiales con centros básicos como la Al₂O₃ se produce la degradación parcial de la estructura Keggin del HPA, debido a la fuerte interacción de los protones ácidos con los grupos

Resumen

básicos del soporte. Todos los catalizadores resultaron ser muy activos y selectivos en la reacción de deshidratación de metanol a bajas temperaturas (413-453 K). Los catalizadores HPA/ Al_2O_3 resultaron ser los menos activos de la serie. Mediante *in situ* DRIFT y espectrometría de masas acoplada se observó que parte de los centros activos de HSiW/ Al_2O_3 permanecen bloqueados por moléculas de agua de cristalización durante la adsorción de metanol. Este comportamiento es similar al hallado para HSiW sin soportar, y explicaría la diferencia de actividad entre los HPA sobre distintos soportes.

SUMMARY

Nowadays, fossil fuels such as oil, natural gas or coal are the main raw materials for obtaining chemicals and liquid fuels. However, it is well admitted that the way in which we are currently using these fossil fuels is not sustainable. The continuously more stringent environmental regulations, the high and volatile price of fossil fuels and the concern of States to ensure the security of fossil fuel supplies, make necessary to seek for alternative energy sources.

Dimethyl ether (DME) is emerging as a very attractive alternative fuel for several applications including as diesel additive or even as fuel substitute for diesel engines. This is because DME is, since it is an environmentally friendly chemical and it is possible to scale up its production by simple methanol dehydration processes. DME is, or can be, a key intermediate for the synthesis of hydrogen, olefins, acetic acid and gasoline. DME is typically obtained by methanol dehydration with solid acid catalysts such as γ -alumina and zeolite materials. The general requirements of these acid catalysts are high catalytic activity for the methanol dehydration reaction and highly selective to dimethyl ether. They must be also stable under the reaction conditions and do not form carbonaceous deposits which block the active sites on the catalysts surface. The acid properties of the catalysts are a crucial factor for the catalytic performance in the methanol dehydration reaction.

This Doctoral Thesis deals with the study of supported tungsten-based catalysts for the synthesis of dimethyl ether from methanol. In particular, the effect of the tungsten structure, the nature of the support and the consequences of the tungsten-support interaction in terms of acidity and, as a consequence, for the production of DME have been thoroughly studied.

Chapters 4 and 5 from this book deal with the study of **supported tungsten oxide**. First, a thorough discussion about the effect of the nature of the support is presented (**Chapter 4**). A series catalysts consisting of WO_x supported on different inorganic carriers such as SiO_2 , TiO_2 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ has been prepared. Then, the loading effect of WO_x/TiO_2 catalysts for the methanol dehydration reaction was investigated (**Chapter 5**). The tungsten loading ranged between 0.3 and 9.0 at.W nm^{-2} . The catalysts have been characterized in detail and it was observed that the morphology and catalytic performance of the catalyst varies with the support. Thus, on SiO_2 large WO_x crystallites are formed with very low activity for the methanol dehydration reaction. On the other hand, WO_x species are well dispersed on TiO_2 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. However, WO_x loading below 0.9 at.W nm^{-2} leads to the formation of monotungstate species which exhibit low methanol conversion rates. Higher WO_x concentrations result in the formation of polytungstates, which are responsible for the formation of Brønsted acidity (W-OH sites). A straight relationship between CH_3OH conversion rates and the presence of relatively strong Brønsted acid sites was found.

The previous chapter unveiled the importance of the Brønsted acid sites for the DME production. Therefore, a different family of W-containing materials exhibiting high Brønsted acidity was studied. The selected materials were **tungsten heteropoly acids with the Keggin structure (HPA)**. These Keggin acids display high Brønsted acidity and are widely used in studies dealing with acid catalyzed processes. However, these Keggin acids have several drawbacks for their wide implementation as heterogeneous catalysts such as low specific surface areas and relatively low thermal stability, which limited their use for industrial application. To overcome these issues, HPAs have been supported on different oxide solids. A series of TiO_2 supported HPA with loading between 0.9 y 9.0 Keggin units per nm^2 of support has been prepared. Their molecular structure, thermal stability, acid properties and catalytic performance for the methanol dehydration to DME is reported in **Chapter 6**. A first conclusion of

this thesis is that the structure of the HPAs remains essentially invariable after their deposition on TiO_2 . Equally important, the bulk and TiO_2 supported HPA are thermally stable at the reaction temperatures used for the production of DME. HPA catalysts have strong Brønsted acid sites which are very active for the dehydration of methanol at temperatures between 413 and 453 K. These temperatures are of around 100 K lower than those exhibited for the benchmark catalysts ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) to reach similar conversion levels. The higher methanol conversion of TiO_2 supported HPA as compared to bulk HPA accounts to the better accessibility of methanol to the active acid sites, as concluded by means of *in situ* DRIFT coupled to mass spectrometry studies.

Finally, the support effect in supported HPA catalysts has been addressed (**Chapter 7**). TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 and Al_2O_3 supported HPA catalysts with 4.5 Keggin units per nm^2 of support have been prepared. It was found that the structure of the HPA on the supported catalysts is influenced by the base-acid properties of the support. Whereas the Keggin structure is preserved over acidic supports (such as TiO_2 , SiO_2 and ZrO_2), the use of amphoteric supports such as Al_2O_3 lead to the collapse of the Keggin structure to the very strong interaction HPA-support. All of the catalysts, except $\text{HPA}/\text{Al}_2\text{O}_3$, show superior performances for the DME production than the bulk HPA. It was observed by means of *in situ* DRIFT coupled to mass spectrometry studies that a fraction of active sites of $\text{HSiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ are blocked by crystallization water molecules, as it was found previously for bulk HSiW .

1

Introducción

1. INTRODUCCIÓN	25
1.1. Situación energética actual	25
1.2. Biocombustibles	29
1.3. Dimetiléter (DME)	31
<i>1.3.1. Usos del dimetiléter</i>	<i>32</i>
<i>1.3.2. Reacciones de síntesis de DME</i>	<i>34</i>
1.4. Catalizadores de deshidratación de metanol a dimetiléter	35
<i>1.4.1. Centros activos en la deshidratación de metanol</i>	<i>38</i>
<i>1.4.2. Fenómenos de desactivación</i>	<i>40</i>
1.5. Óxidos de wolframio	41
1.6. Heteropoliácidos	43
<i>1.6.1. Estructura tipo Keggin</i>	<i>44</i>
<i>1.6.2. Propiedades ácidas de HPAs</i>	<i>46</i>
<i>1.6.3. Fase pseudo líquida</i>	<i>48</i>

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Situación energética actual

La demanda de energía mundial está alcanzando máximos históricos en los últimos años y se prevé que continúe aumentando hasta superar los 16000 millones de toneladas equivalentes de petróleo anuales en 2030 [1, 2] (Figura 1.1). Este aumento en la demanda se debe al aumento de la población mundial y al desarrollo de países emergentes como China, India y Brasil. Los combustibles fósiles representaron casi el 90% del suministro total de energía en 2010, y aunque se vaticina una caída en su porcentaje (al 82%), continuarán dominando el escenario energético en 2030. En 2010, la contribución a la demanda mundial de energía de las fuentes de origen no fósil fue muy pequeña (5.2 % energía nuclear, 6.5 % hidroeléctrica y 1.3 % otras energías renovables). Se prevé un aumento moderado en la producción de energía nuclear e hidroeléctrica, mientras que otras energías renovables experimentarán un crecimiento más rápido que cualquier otra fuente de energía, pero aun así, seguirán suponiendo una pequeña parte (5.2 %) de la demanda mundial de energía en 2030.

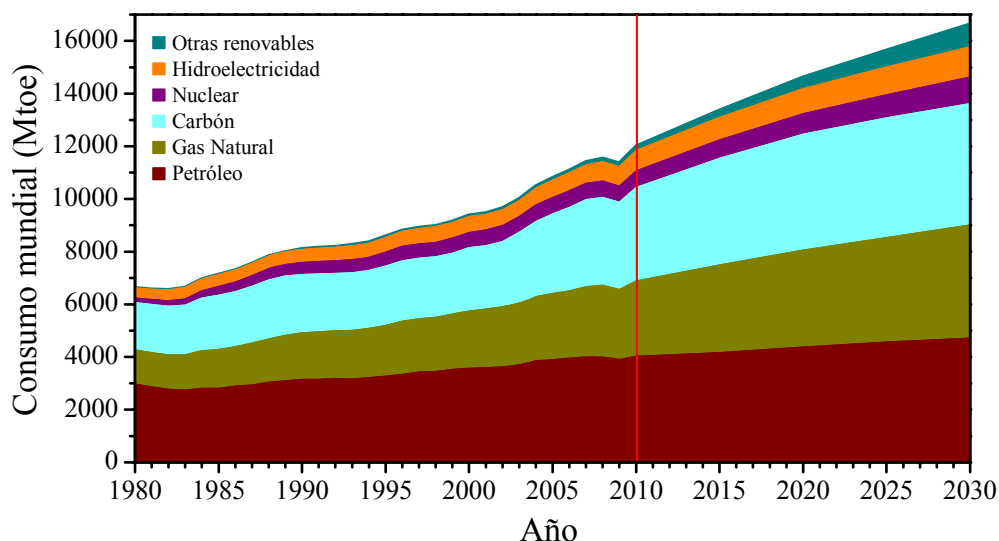


Figura 1.1. Evolución del consumo mundial de energía primaria en millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtoe, million tonnes oil equivalent) en los últimos años y perspectivas de consumo hasta el año 2030 [1, 2]

Una de las consecuencias del continuo crecimiento del consumo energético mundial es el aumento de la dependencia energética de los países consumidores de las importaciones de petróleo y gas natural de un pequeño número de países productores. Esta reducida diversidad geográfica de la oferta implica, en líneas generales, una menor seguridad de suministro energético y un incremento de los precios de la energía. Otra de las consecuencias de este aumento desmedido del consumo energético son los riesgos para el medio ambiente. El aumento de la demanda de energía hará subir las emisiones de CO₂ y otros gases de efecto invernadero que están produciendo un calentamiento global del planeta. La Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE) ha estimado la emisión de gases de efecto invernadero hasta el año 2050 (Figura 1.2).

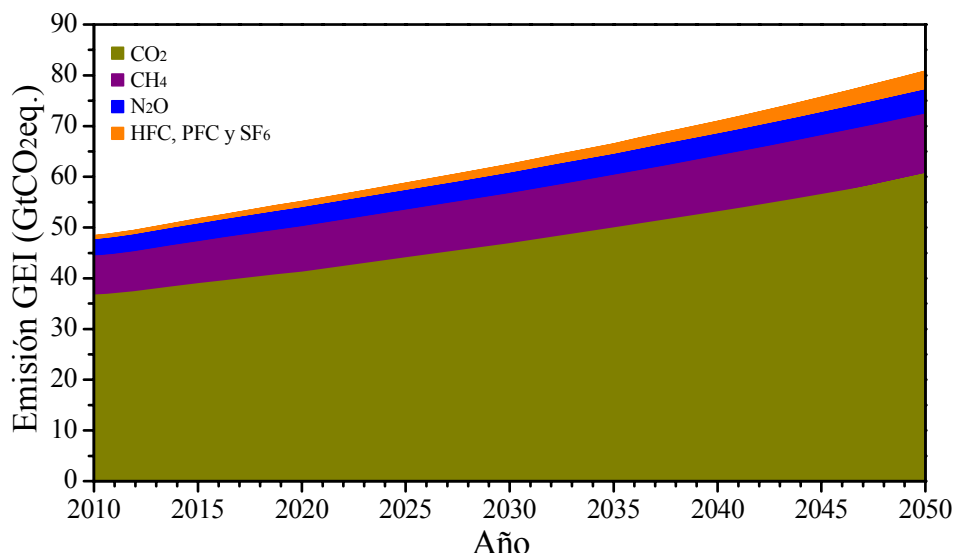


Figura 1.2. Estimación de la emisión de gases de efecto invernadero (GEI) entre 2010-2050 medida en giga toneladas de CO₂ equivalente. HFC: hidrofluorocarbono; PFC: perfluorocarbono; SF₆: Hexafluoruro de azufre

El reto será encontrar un modelo energético más seguro y menos contaminante, sin debilitar el desarrollo económico y social a nivel mundial. Para alcanzar estos objetivos energéticos será necesaria la diversificación de las fuentes de energía mediante la implantación progresiva de energías sostenibles e inagotables como son las energías renovables.

Las energías renovables se definen como recursos limpios e inagotables proporcionados por la naturaleza, que tienen un impacto nulo y siempre reversible (Instituto para la Diversificación y ahorro de la energía, IDAE). Consecuentemente, el empleo de fuentes de energías renovables presenta numerosas ventajas medioambientales, a las que hay que sumar las ventajas geopolíticas dado su carácter autóctono.

La Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de la Unión Europea relativa al fomento del uso de fuentes renovables, establece como objetivos generales, un 20% de mejora de la eficiencia energética, una contribución de las energías renovables del 20% en el consumo final bruto de energía de la Unión Europea, y una reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero del 20% para el año 2020. Establece también una cuota mínima del 10% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía en el sector del transporte en cada Estado miembro.

Entre las energías renovables destaca la biomasa, que es definida en la Especificación Técnica Europea CEN/TS 14588 como *“todo material de origen biológico excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización”*. Por tanto dentro del término biomasa se incluyen una amplia variedad de materias primas de diferentes orígenes como son los residuos agrícolas, ganaderos y forestales, los lodos de depuradora, los residuos sólidos urbanos, los cultivos energéticos, excedentes agrícolas, etc. Esta heterogeneidad unida a las tecnologías disponibles o en desarrollo, permiten obtener productos energéticos que pueden sustituir a cualquier energía convencional, ya sea un combustible sólido, líquido y gaseoso.

Uno de los principales focos de demanda energética es el sector transporte, que representa aproximadamente el 25 % de la demanda energética mundial, y más del 62 % del petróleo usado cada año [3]. En la actualidad, el petróleo cubre casi por completo la demanda energética en este sector (95 %). La sustitución parcial del petróleo por biocarburantes supondría una significativa reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero y una menor dependencia energética de dichos carburantes fósiles. La ORDEN ITC/2877/2008, por la que se establece un mecanismo de fomento del uso biocarburantes y otros combustibles renovables con fines de transporte, define los biocarburantes como combustibles líquidos o gaseosos para

transporte producidos a partir de biomasa. Se consideran así como biocarburantes: bioetanol, biodiesel, biogás, biometanol, biodimetiléter, bioETBE, bioMTBE, biocarburantes sintéticos, biohidrógeno, aceite vegetal puro y otros.

1.2. Biocombustibles

A principios del siglo XXI la producción de biocombustibles creció rápidamente, representando aproximadamente el 1.5 % del total de combustible empleado en el sector transporte en 2010. Las primeras tecnologías desarrolladas a nivel industrial para obtener biocombustibles parten de materias primas procedentes de cultivos que utilizan técnicas similares a las de las cosechas agrícolas alimenticias. El uso de estos combustibles, conocidos como de *primera generación*, ha sido muy cuestionado debido a la utilización de suelos agrícolas para cultivos energéticos en detrimento del uso para cultivos alimenticios. Además, el uso de hábitats naturales (selvas tropicales, tuberías, sabanas...) para cultivos energéticos puede producir emisiones de CO₂ superiores a las generadas por combustibles tradicionales [4]. La tendencia actual es la utilización de biocombustibles de *segunda generación* que son producidos a partir de biomasa lignocelulósica (tallos de muchas plantas, paja, hierba, raíces, madera, cáscaras...) y no compiten por la utilización de suelos agrícolas. No obstante, los biocombustibles de *segunda generación* se encuentran en fase de estudio, y aún no han sido comercializados.

Una visión a largo plazo es la integración de la producción de biocombustibles de *segunda generación* dentro de complejos industriales más amplios en los que la biomasa se transforme en unos productos u otros dependiendo de las condiciones del mercado. Estos complejos industriales se conocen como *biorrefinerías*, y su interés radica en conseguir un aprovechamiento de la biomasa más eficiente y rentable,

dotando a las plantas de mayor flexibilidad ante las oscilaciones del mercado. Los sistemas de aprovechamiento de la biomasa en las biorrefinerías están divididos en plataformas tecnológicas, entre las que destacan la plataforma de azúcares, oleoquímica, de biogás y termoquímica.

Dentro de la plataforma termoquímica existen dos vías principales de tratamiento de la biomasa para la producción de biocarburantes, según se usen tecnologías de pirolisis o de gasificación. La pirolisis consiste en una descomposición térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno. El producto principal obtenido es un líquido inestable, llamado biocrudo, que tiene pocas opciones de ser empleado como carburante en el sector transporte [PER 2011-2020]. Mediante el proceso de gasificación se obtiene un gas, denominado gas de síntesis, formado principalmente por monóxido de carbono e hidrógeno, además de dióxido de carbono, metano y otros hidrocarburos. Este gas de síntesis se puede someter posteriormente a procesos biológicos para generar bioetanol, o bien, mediante procesos catalíticos obtener productos químicos y biocarburantes. Estos últimos procesos son conocidos como procesos BTL (*biomass-to-liquids*). Los procesos BTL incluyen un conjunto de reacciones y operaciones químicas que transforman la biomasa en diferentes tipos de combustibles líquidos y productos químicos de gran utilidad para la industria. En estos procesos las emisiones netas de CO₂ son menores a las emitidas por los procesos convencionales. Tecnologías similares son empleadas en los procesos GTL (*gas-to-liquids*) y CTL (*coal-to-liquid*), que transforman el gas natural y el carbón, respectivamente, en productos químicos de interés industrial. Sin embargo, para que estos procesos GTL y CTL sean sostenibles, es necesario utilizar otras tecnologías, como la captura y el almacenamiento de CO₂. Los procesos BTL, GTL y CTL (englobados en procesos XTL) difieren en los procesos de obtención de gas de síntesis ya que las materias primas de las que parten son de muy diferente naturaleza. No obstante, todos ellos comparten la misma tecnología de transformación del gas de

síntesis en combustibles sintéticos. El principal proceso de transformación de gas de síntesis es la denominada síntesis Fischer-Tropsch (FT), mediante la cual se obtienen hidrocarburos, principalmente parafinas lineales y α -olefinas, a partir de gas de síntesis. Otros combustibles alternativos y/o aditivos que pueden obtenerse a partir de gas de síntesis, independientemente de donde se obtenga éste, son metanol, dimetiléter y mezclas de alcoholes, mientras que el hidrógeno obtenido en la gasificación puede ser una opción a largo plazo.

1.3. Dimetiléter (DME)

El dimetiléter es el éter más sencillo que existe, cuya fórmula química es CH_3OCH_3 . Es un compuesto orgánico volátil, pero su toxicidad es muy baja, y no produce efectos mutagénicos, teratógenos o cancerígenos. El tiempo de vida del DME en la troposfera es de 5.1 días, y su potencial de calentamiento global (GWP, *Global Warming Potential*) es muy inferior al que presentan otros contaminantes como CO_2 , CH_4 y N_2O (Tabla 1.1) [5].

Tabla 1.1. Potencial de calentamiento global de DME y otros contaminantes [5]

Compuesto	Horizonte de tiempo		
	20 años	100 años	500 años
DME	1.2	0.3	0.1
CO_2	1	1	1
CH_4	56	21	6.5
N_2O	280	310	170

El dimetiléter es un compuesto inflamable, térmicamente estable en fase líquida como el gas licuado de petróleo (GLP) y puede ser manipulado y almacenado siguiendo las mismas pautas que el GLP. Las principales propiedades físicas del DME y de otros combustibles convencionales utilizados actualmente se resumen en la Tabla 1.2 [6].

Tabla 1.2. Propiedades físicas del DME y otros combustibles convencionales

Propiedad	Propano	Metanol	DME	Diesel	Metano
Punto de ebullición (K)	231	338	248	453-633	112
Presión de vapor a 293 K (bar)	8.4	-	5.1	-	-
Densidad a 293 K (g cm ⁻³)	0.51	0.79	0.67	0.84	-
Límite inflamabilidad en aire (% vol.)	0.4-2.1	5.5-36.0	3.4-17.0	0.6-7.5	5.0-15.0
Número de cetano	5	5	55-60	40-55	0
Poder calorífico inferior (cal g ⁻¹)	11100	4800	6900	10200	12000

1.3.1. Usos del dimetiléter

Hasta 1990, el mercado del dimetiléter se limitaba a su uso como propelente en aerosoles, sustituyendo a los denominados CFCs (*chlorofluoro carbons*), los cuales causaban el deterioro de la capa de ozono. En 1995, las empresas Amoco (actual BP), Haldor Topsøe y Navistar International Corp, demostraron que el DME podría ser un combustible alternativo para motores diesel, ya que presenta bajas emisiones contaminantes, y que era posible su producción a gran escala mediante tecnologías de

deshidratación de metanol [6]. Sin embargo, la introducción del DME en el mercado del diesel requería de cambios en las infraestructuras de distribución y almacenamiento, así como de modificaciones en los motores. El primer uso comercial de DME como combustible fue en mezclas con gas licuado de petróleo (GLP), dada la similitud de propiedades entre ambos combustibles [5]. Se demostró que mezclas del 15-20 % en volumen de DME no requerían modificaciones en los sistemas de aprovechamiento doméstico. En la búsqueda de mercados adicionales, en la segunda mitad de los 90, se encontró que el dimetiléter era un excelente combustible en turbinas de gas, con mayores eficiencias y similares emisiones que el gas natural [7]. Además, el DME era intermedio químico de nuevas rutas de síntesis de hidrógeno, olefinas, ácido acético y gasolina. En las últimas décadas el interés por el DME como combustible limpio ha continuado creciendo. La capacidad anual de producción de DME es aproximadamente de 10 millones de toneladas métricas, mientras que la demanda actual es de 3 millones de toneladas métricas [6], por tanto, el mercado del DME podría aumentar de forma importante en los próximos años. Hoy en día, China es el país líder en producción y uso del DME; en 2010, el 50 % del metanol producido en China fue destinado a la obtención de DME, MTBE y mezclas de gasolinas. Existen otras plantas de DME en diferentes estado de desarrollo en Egipto, Oriente Medio e Indonesia, todas ellas basadas en gas natural. Suecia está a la cabeza en la obtención de bioDME, usando como material de partida un subproducto del proceso de papel y pulpa de papel [6].

En la actualidad, los mercados potenciales del DME como combustible son: (1) en mezclas con gas licuado de petróleo (GLP), (2) como sustituto del diesel, (3) en turbinas de generación eléctrica y (4) como intermedio químico para la obtención de olefinas y gasolina [8]. Otros usos del dimetiléter engloban la producción de gas de síntesis e hidrógeno mediante reformado con vapor de agua y la utilización del DME en pilas de combustible [9, 10].

1.3.2. Reacciones de síntesis de DME

En la actualidad existen dos vías para la obtención de dimetiléter: la *vía indirecta* y la *vía directa*. Ambas tecnologías emplean como material de partida el gas de síntesis, que puede obtenerse a partir de diversos recursos, como gas natural, carbón o biomasa. La síntesis de DME por la *vía indirecta* es la más extendida, y está basada en la deshidratación de metanol obtenido previamente a partir de gas de síntesis. La producción de metanol a partir de este gas ($\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$) es un proceso catalítico exotérmico que se realiza a presiones entre 40 y 50 bar, y temperaturas entre 473 y 623 K. Los catalizadores empleados para la síntesis de metanol a nivel industrial están basados en sistemas ternarios $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, cuyas proporciones varían entre 40-80% de CuO , 10-30% de ZnO y 5-10% de Al_2O_3 . Las principales reacciones químicas que participan en este proceso son las Ecuaciones 1.1, 1.2 y 1.3.



La reacción de deshidratación de metanol (Ecuación 1.4) es exotérmica, y generalmente se lleva a cabo a bajas presiones (10 - 20 bar) y temperaturas entre 493 y 523 K, en presencia de catalizadores ácidos, generalmente basados en gamma-alúmina y zeolitas.



Recientemente, numerosas investigaciones se han centrado en la producción de DME a partir del gas de síntesis, proceso conocido como *vía directa*. En este proceso, la formación y deshidratación de metanol se llevan a cabo en el mismo reactor [11,

12]. La síntesis directa requiere de un catalizador bifuncional, o bien, una mezcla física de dos catalizadores, ya que éste debe catalizar la reacción de síntesis de metanol y seguidamente, la reacción de deshidratación *in situ* del mismo para obtener DME. Las principales reacciones implicadas en este proceso están esquematizadas en las Ecuaciones 1.5 y 1.6.



1.4. Catalizadores de deshidratación de metanol

La reacción de deshidratación de metanol a dimetiléter es una reacción catalítica heterogénea, en la que se emplean sólidos ácidos como catalizadores. Los requisitos generales que deben cumplir estos catalizadores son: elevada actividad en la conversión de metanol y elevada selectividad hacia dimetiléter. Además, deben ser estables bajo las condiciones de reacción utilizadas y no formar depósitos carbonosos que bloqueen la superficie activa del catalizador. En la deshidratación de metanol, las propiedades ácidas de los catalizadores son cruciales para determinar el rendimiento catalítico. Está generalmente aceptado que los centros ácidos de fortaleza débil e intermedia son los responsables de la formación selectiva de DME, mientras que los centros ácidos fuertes pueden convertir parte del DME formado en hidrocarburos [13-15]. Se han investigado numerosos sólidos ácidos de diferente naturaleza y fortaleza han sido estudiados como catalizadores para la deshidratación de metanol; en la Tabla 1.3 se resumen algunos de los catalizadores más estudiados, así como sus principales ventajas e inconvenientes.

Tabla 1.3. Resumen de catalizadores de deshidratación de metanol

Catalizador	Ventajas	Desventajas	Ref.
Aluminosilicatos (Zeolitas) – <i>HZSM-5</i> – <i>HY</i>	Catalizadores muy activos, debido a su elevada acidez Brønsted.	Baja selectividad a DME debido a la formación de hidrocarburos. Desactivación por formación de coque.	[13-17]
Silicoaluminofosfatos – <i>SAPO-11</i> – <i>SAPO-46</i>	Elevada selectividad a DME. La formación de coque no está favorecida debido a la moderada acidez Brønsted de estos materiales.	Menor conversión de metanol que zeolitas.	[18-20]
Alúminas – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Alta estabilidad y selectividad a DME. Bajo coste.	Menor conversión de metanol que zeolitas. Desactivación en presencia de agua	[17, 21-23]
Óxidos metálicos – $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ – Nb_2O_5 – WO_3/ZrO_2	Control de las propiedades ácido-base.	Generalmente son menos activos que zeolitas y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	[24-26]
Heteropoliácidos (HPA)	Elevada acidez Brønsted Elevada actividad y selectividad a DME a bajas temperaturas.	Baja área superficial. Baja estabilidad térmica. Desactivación por coque por encima de 493 K.	[27, 28]

Generalmente, los materiales zeolíticos presentan centros ácidos Brønsted de elevada fortaleza, que son los responsables de la alta actividad de estos materiales en las reacciones de deshidratación de alcoholes. Sin embargo, en la reacción de deshidratación de metanol a dimetiléter, esta elevada acidez es responsable de la formación de hidrocarburos como subproductos y de la formación de depósitos

carbonosos (coque), que provocan la rápida desactivación de los catalizadores. El depósito de coque tiene mayor tendencia a ocurrir en los microcanales de las zeolitas que en materiales mesoporosos [29]. Recientes investigaciones han estudiado la posibilidad de modificar las zeolitas mediante procesos de desaluminización o por adición de diferentes venenos selectivos para el bloqueo de los centros ácidos fuertes [15, 30-32] con el fin de disminuir la fortaleza ácida de la zeolita y aumentar así la selectividad a DME.

Los silicoaluminofosfatos (SAPOs) poseen sitios ácidos más débiles que los aluminosilicatos. La actividad en la transformación de metanol en dimetiléter es menor que la que muestran las zeolitas. Sin embargo, presentan una elevada selectividad a DME con una menor tendencia a la formación de coque [18-20].

El uso de alúmina como sólido ácido para la deshidratación de metanol es muy interesante debido su bajo coste y a la menor generación de subproductos. Sin embargo, la acidez no es lo suficientemente alta como para llevar a cabo la deshidratación de metanol a bajas temperaturas (473-523 K) [21, 33, 34]. Además, el Al_2O_3 tiene tendencia a adsorber agua en su superficie, provocando un descenso en la actividad catalítica debido al bloqueo de centros activos [17, 22, 24]. Algunas investigaciones han abordado la modificación de alúminas para aumentar su actividad catalítica en la deshidratación de metanol. Así, catalizadores basados en alúminas modificadas con SiO_2 exhiben mejores rendimientos en la deshidratación de metanol que la alúmina original [23]. Catalizadores $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ han sido estudiados también como catalizadores de deshidratación de metanol, y se observó que para bajos contenidos de sulfato la actividad catalítica y selectividad a DME mejora considerablemente [21].

Catalizadores formados por óxidos metálicos mixtos u óxidos metálicos soportados son generalmente menos activos en la reacción de deshidratación de

metanol que los catalizadores convencionales, zeolitas y alúminas. Sin embargo, su estudio resulta muy interesante la fortaleza y naturaleza de los centros ácidos presentes en el catalizador pueden ser controladas de forma muy precisa variando la composición y los métodos de preparación de los mismos.

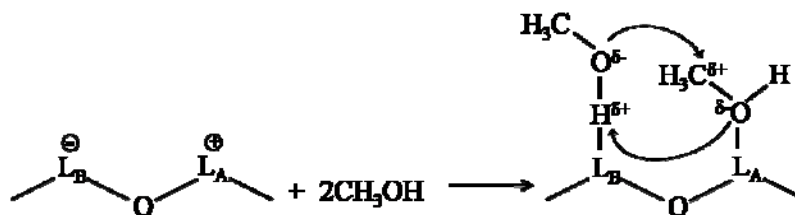
Estudios recientes se han centrado en el uso de materiales heteropoliácidos como catalizadores de deshidratación. Estos materiales presentan una elevada acidez Brønsted que los hacen muy activos en la reacción de deshidratación de metanol a bajas temperaturas (< 493 K). Sin embargo, a temperaturas superiores los HPA catalizan la descomposición del DME producido formando coque, lo cual provoca la desactivación del catalizador [28]. Además, la baja área superficial y pobre estabilidad térmica, dificulta su uso a nivel industrial.

1.4.1. Centros activos en la deshidratación de metanol

Como se ha comentado en el apartado anterior, la fortaleza ácida de los centros activos es determinante en la conversión de metanol y selectividad a DME. Sin embargo, el efecto de la naturaleza del centro ácido no está bien establecido, existiendo diferentes mecanismos de reacción en la literatura.

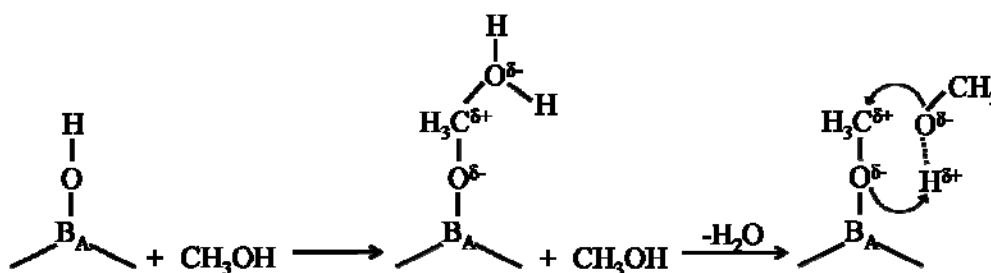
Diversos autores han propuesto un mecanismo para la deshidratación de metanol que implica la participación de centros Lewis tanto ácidos como básicos [24, 32]. La reacción bimolecular de metanol involucra una adsorción débil de una molécula de metanol sobre un centro básico a través de un enlace de hidrógeno, y una adsorción fuerte de otra molécula de metanol en un centro ácido mediante un enlace de coordinación. Esta adsorción fuerte de la molécula CH_3OH polariza el enlace C-O y favorece la separación del grupo hidroxilo. Por otro lado, la adsorción débil de otra molécula en el centro básico aumenta la nucleofilicidad del oxígeno que reacciona con

la molécula de metanol adsorbida en el centro ácido para formar CH_3OCH_3 y H_2O . El esquema 1.1 muestra un resumen del mecanismo de reacción bifuncional propuesto en la literatura.



Esquema 1.1. Mecanismo de deshidratación de metanol en centros Lewis ácido-base

Otro mecanismo de reacción apoyado por numerosos autores implica únicamente la participación de centros ácidos Brønsted, mediante la formación de una especie metoxil protonada (CH_3OH_2^+) como intermedio en la formación de DME [35-37]. La especie protonada CH_3OH_2^+ es rápidamente formada mediante la interacción de una molécula de metanol con un protón ácido del catalizador. A temperaturas superiores a 323 K esta especie se disocia y da lugar a una molécula de agua y una especie metóxido adsorbido (CH_3O^-) en la superficie. Este metóxido reacciona rápidamente con una molécula de CH_3OH fisisorbida en la superficie formando CH_3OCH_3 .



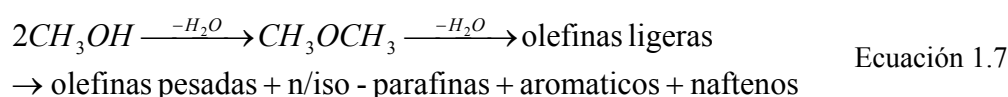
Esquema 1.2. Mecanismo de deshidratación de metanol sobre centros ácidos Brønsted

1.4.2. Fenómenos de desactivación

La pérdida de actividad y/o selectividad de los catalizadores con el tiempo es un problema que afecta a todos los procesos catalíticos de interés industrial. Los fenómenos de desactivación de catalizadores durante un proceso catalítico son inevitables, sin embargo, se pueden prevenir, ralentizar e incluso hacerlos reversibles mediante el diseño optimizado de los catalizadores. Por ello, existe un especial interés en entender y estudiar los fenómenos de desactivación en el campo de la catálisis heterogénea [38].

Los fenómenos de desactivación de catalizadores pueden ser múltiples, y engloban procesos de tipo químico, físico, mecánico y térmico [38]. Los principales mecanismos de desactivación descritos en la literatura están resumidos en la Tabla 1.4.

Una de las principales causas de desactivación de los catalizadores ácidos de deshidratación de metanol es la formación y depósito de coque. Generalmente el coque se forma en reacciones de craqueo de olefinas y compuestos aromáticos formados en los centros de elevada fortaleza ácida. Los centros ácidos muy fuertes favorecen la conversión de DME en olefinas ligeras que reaccionan para formar olefinas pesadas, parafinas, compuestos aromáticos y naftenos [39, 40] (Ecuación 1.7).



En el caso de los catalizadores de alúmina, la adsorción de agua en la superficie del catalizador puede competir con la adsorción de metanol, lo que resulta en un descenso de la actividad catalítica [22].

Tabla 1.4. Mecanismos de desactivación de catalizadores [38]

Mecanismo	Tipo	Descripción
Envenenamiento	Químico	Quimisorción de reactivos, productos o impurezas que bloquean los centros activos del catalizador
Ensuciamiento	Físico	Deposición física de especies en la superficie y poros del catalizador
Degradación térmica	Térmico	Pérdida de área catalítica superficial, área del soporte y de reacciones entre el centro activo y el soporte
Formación de vapor	Químico	Reacción entre el gas y la fase catalítica para formar compuestos volátiles
Reacción gas-sólido Reacción sólido-sólido	Químico	Reacción entre un fluido, soporte o promotor con la fase activa para formar una fase inactiva
Rozamiento	Mecánico	Degradación de catalizador debida a abrasión

1.5. Óxidos de wolframio soportados

Los óxidos de wolframio soportado son materiales muy interesantes en el campo de la catálisis heterogénea ya que son activos en un amplio número de reacciones industriales, incluyendo metátesis [41, 42], isomerización [43, 44], oxidación [45], deshidratación de alcoholes [46, 47], etc. Idealmente, estos catalizadores están formados por capas de óxido de wolframio depositadas sobre óxidos de alta área superficial que actúan como soportes, tales como Al_2O_3 , ZrO_2 ,

TiO₂, etc. Su comportamiento catalítico está muy influenciado por el óxido empleado como soporte y por la cantidad de WO₃ depositado, ya que estos factores son determinantes en la dispersión del óxido de wolframio, en las estructuras WO_x superficiales y en las interacciones de éstos con el soporte.

Las estructuras moleculares de las especies WO_x presentes en la superficie de catalizadores soportados se han estudiado ampliamente [26, 48-52]. Se ha encontrado una relación directa entre dichas estructuras y la cantidad de óxido de wolframio necesaria para formar una monocapa sobre la superficie del soporte. Entendiéndose como valor de una monocapa la cantidad máxima de óxido de wolframio que permanece dispersa como una estructura bidimensional en el soporte, sin formar agregados tridimensionales. La cantidad de óxido de wolframio capaz de dispersarse bidimensionalmente en una superficie depende del soporte utilizado. Está ampliamente aceptado que para cargas de óxido de wolframio inferiores a la monocapa, las especies superficiales predominantes son especies aisladas de óxido de wolframio tetraédricamente coordinadas (WO₄) y especies poliméricas con coordinación octaédrica (WO₆). La relación WO₆/WO₄ será mayor cuanto más se aproxime la cantidad de óxido de wolframio al valor teórico de la monocapa. Para contenidos superiores a la monocapa, se ha observado la formación de cristales tridimensionales WO₃ sobre la monocapa bidimensional de óxido de wolframio octaédrico [26, 51].

Las propiedades ácidas de los catalizadores soportados de óxido de wolframio han sido objeto de numerosas investigaciones. Para el caso de los catalizadores soportados en TiO₂ [53, 54] se ha observado un descenso en el número de centros ácidos Lewis iniciales del soporte y la formación de centros ácidos Brønsted al depositar WO₃. La fortaleza y abundancia de los centros ácidos Brønsted aumenta al aumentar la densidad superficial de wolframio. Adicionalmente, se ha encontrado que para cargas inferiores a 1.1-1.3 at.W nm⁻² las especies WO_x no son activas en la

reacción de deshidratación de isopropanol [53, 54]. Esto es debido a que los centros ácidos Brønsted presentes en la superficie de los catalizadores con cargas de wolframio $< 1.1\text{-}1.3 \text{ at.W nm}^{-2}$ son muy débiles. Por encima de este valor umbral, comienzan a aparecer centros Brønsted de mayor fortaleza que catalizan la deshidratación de isopropanol. Se ha relacionado la aparición de centros ácidos Brønsted de media-alta fortaleza con la evolución de especies poliméricas WO_x [46].

Varios autores han estudiado catalizadores de WO_3 soportados sobre distintos materiales para la reacción de deshidratación de metanol [14, 26, 55]. La relación entre la estructura molecular y electrónica con la actividad catalítica de catalizadores de óxido de wolframio sobre diversos soportes Al_2O_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 y ZrO_2 ha sido estudiada [48, 51]. Se ha observado que el soporte afecta de forma significativa a la actividad catalítica de las especies superficiales en la reacción de deshidratación de metanol. Se ha observado que en los catalizadores de óxido de wolframio soportado sobre Al_2O_3 las especies WO_x bidimensionales son más activas que los agregados WO_3 tridimensionales. Sin embargo, cuando el óxido de wolframio es soportado sobre TiO_2 , ZrO_2 o Nb_2O_5 , las partículas cristalinas WO_3 resultan más activas en la deshidratación de metanol que las especies superficiales WO_x .

1.6. Heteropoliácidos

Los heteropoliácidos (HPAs) son polioxometalatos compuestos por heteropolianiones con un metal óxido octaédrico como unidad básica estructural. Los heteropolianiones son generalmente neutralizados por protones [56]. Estos materiales presentan gran variedad de tamaño, composición y forma. La estructura más conocida fue descrita por primera vez por J. F. Keggin en 1934 [57]. Los heteropoliácidos Keggin son los más utilizados hoy en día, ya que entre todos los HPAs, son los más

estables y fáciles de obtener. Presentan una acidez muy elevada, mayor que los sólidos ácidos convencionales, como alúminas, sílices y zeolitas [58, 59], así como unas propiedades redox modulables. Estas propiedades hacen que estos materiales sean catalizadores muy prometedores en numerosas reacciones químicas, tales como esterificación [60, 61], oxidaciones selectivas [59, 60], Friedel-Crafts [62-64] y reacciones de isomerización [65, 66] y deshidratación de alcoholes [27, 67], entre otras.

1.6.1. Estructura tipo Keggin

Un polianión con estructura Keggin está formado por un tetraedro central XO_4 rodeado de 12 octaedros MO_6 que comparten aristas y vértices entre sí. Los octaedros están dispuestos en cuatro grupos M_3O_{13} , conocidos como triadas, que comparten vértices y presentan un oxígeno común con el tetraedro central X_4O (Figura 1.3). Existen cuatro tipos de oxígenos en la estructura Keggin: oxígenos terminales (O_t), oxígenos puentes dentro de una misma triada (O_c), oxígenos puentes entre distintas triadas (O_b) y oxígenos puentes entre las triadas y el tetraedro central (O_a). Normalmente, estos polianiones están estabilizados por protones, y se representan como $\text{H}_{8-n}(\text{XM}_{12}\text{O}_{40})^{n-8}$, donde X es el átomo central (P^{5+} , Si^{4+} , Al^{3+} o Co^{2+}), n es el estado de oxidación del citado átomo, y M es el ión metálico (W^{6+} o Mo^{6+}) [27, 59, 61, 65].

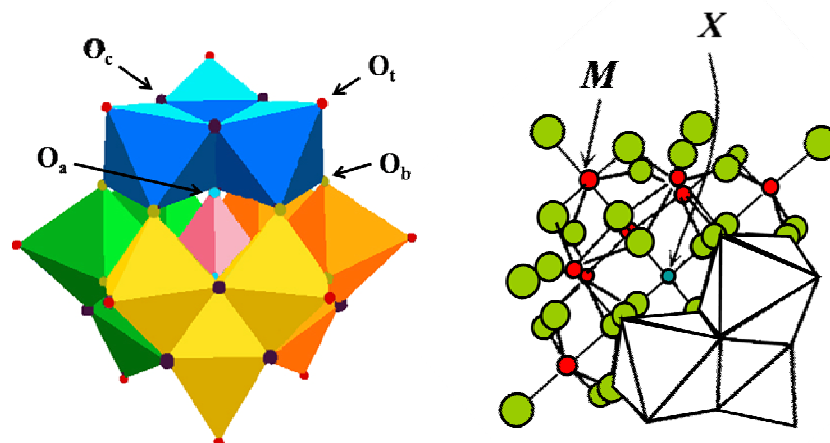


Figura 1.3. Estructura del polianión tipo Keggin compuesto por un tetraedro central XO_4 (en rosa) y tres triadas M_3O_{13} (en verde, amarillo y naranja)

Generalmente los HPA contienen moléculas de agua que forman un cristal iónico, cuya estructura cristalina está fuertemente influenciada por la cantidad de agua que contenga. La cantidad de agua puede variar significativamente entre 20 y 30 moléculas de agua por anión cuando el HPA ha sido obtenido por cristalización a partir de una disolución acuosa [68]. Estas moléculas de agua pueden ser fácilmente eliminadas con un incremento de la temperatura, siendo un proceso reversible que va acompañado de un cambio en el volumen de celda del cristal [59]. Se ha observado que el ácido tungstofosfórico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) a temperaturas entre 453 y 623 K forma una estructura tetraédrica estable que contiene 6 moléculas de agua que forman puentes de hidrógeno con los protones de la estructura (Figura 1.4) [59, 68].

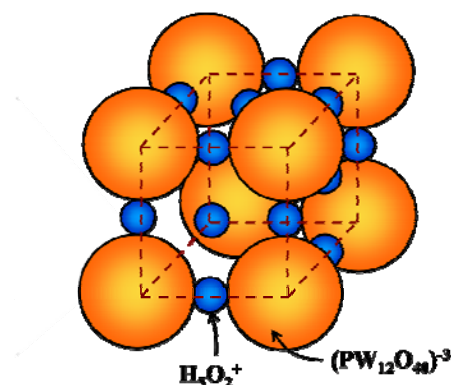


Figura 1.4. Estructura cristalina tetraédrica de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

La descomposición de los heteropoliácidos hidratados en condiciones dinámicas de aumento de la temperatura ha sido estudiada en la literatura. Las temperaturas a las que los distintos heteropoliácidos Keggin pierden todos los protones ácidos (ejemplo: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \rightarrow \text{PW}_{12}\text{O}_{38.5} + 1.5\text{H}_2\text{O}$) es función de la composición del HPA, y sigue el orden: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (738 K) > $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (718 K) > $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (648 K) > $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (623 K) [58, 59]. La completa descomposición de la estructura en sus óxidos constitucionales ocurre a temperaturas más elevadas, pero sigue el mismo orden: 883, 813, 768 y 648 K, respectivamente [69].

1.6.2. Propiedades ácidas de HPAs

Los heteropolianiones que componen la estructura primaria del HPA tienen una baja densidad de carga sobre la superficie externa del anión, puesto que la carga negativa se encuentra distribuida sobre la gran cantidad de átomos que constituyen la estructura del HPA. La presencia de dobles enlaces $\text{M}=\text{O}$ polariza la carga negativa de los O hacia los átomos metálicos positivos localizados en el interior de la estructura

del HPA, ocasionando una deslocalización de la carga negativa. Como resultado de esta deslocalización de la carga, los protones que de su estructura presentan una gran movilidad, resultando en una acidez Brønsted muy elevada, comparable a la de los materiales superácidos [70].

La fortaleza ácida y el número de protones en los HPA dependen del contenido de agua en los mismos, de tal forma que la fortaleza ácida desciende significativamente con el grado de hidratación [68]. La fortaleza ácida de los heteropoliácidos deshidratados decrece en el orden: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW) > $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (HSiW) \geq $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (HPMo) > $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (HSiMo).

La localización del protón ácido en $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ no está clara. Kozhevnikov et al. han encontrado [71], mediante la comparación de espectros de resonancia magnética nuclear (^{17}O) de HPW deshidratado y en disolución acuosa, que el protón está localizado en los oxígenos terminales posiblemente porque éstos son los más accesibles. Otros estudios basados en espectroscopia IR sitúan al protón en el oxígeno del enlace W-O-W [72], y han demostrado que los desplazamientos químicos en ^{17}O NMR son altamente sensibles no solo a la posición del protón ácido, si no también a factores como el grado de hidratación y cristalinidad del HPA. Evidentemente es necesario llevar a cabo más estudios experimentales para determinar inequívocamente la posición del protón ácido en los HPAs. Los movimientos de los protones dentro de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ pueden clasificarse en tres tipos [73]. En primer lugar, existe difusión de las moléculas de agua a distancias significativamente más largas que el tamaño del polianión. En segundo, hay una migración de protones entre polianiones vecinos. Y en tercer lugar, existen movimientos mucho más rápidos de rotación de H_3O^+ y saltos de protones aislados entre oxígenos del mismo anión. Los movimientos de segundo tipo (migraciones entre aniones vecinos) son presuntamente los responsables de las propiedades catalíticas de los HPAs. Esta deslocalización del

protón es una característica única de los materiales heteropoliácidos que los diferencian de otros sólidos ácidos. Uchide et al. [73] han esquematizado las especies protónicas presentes en HPW con estructura Keggin en función del grado de hidratación, Figura 1.5. Para HPW deshidratado ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 0\text{H}_2\text{O}$), cada polianión interacciona con tres protones aislados (Figura 1.5 (a)). Al aumentar el contenido de agua, se forman especies H_3O^+ y H_5O_2^+ (Figura 1.5 (b) y (c)), acompañado de un descenso de la cantidad de protones aislados.

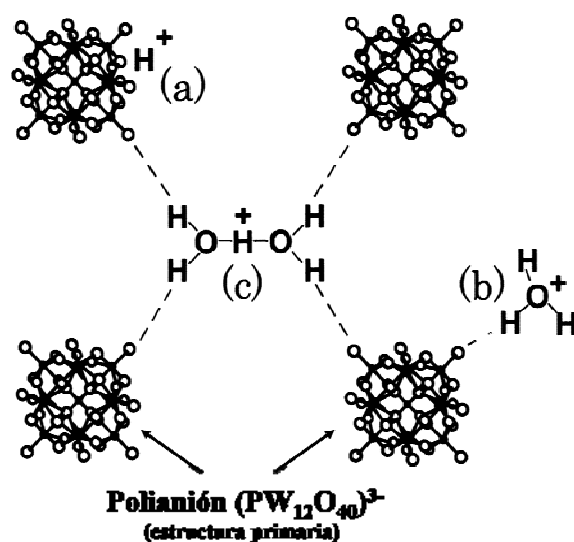


Figura 1.5. Esquema de las especies protónicas presentes en $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 6$): (a) protones ácidos aislados; (b) H_3O^+ ; (c) H_5O_2^+ .

1.6.3. Fase pseudo líquida

Cuando se usa HPA como catalizador sólido ácido pueden presentarse dos situaciones: (1) que el proceso catalítico se lleve a cabo en la superficie del sólido (incluyendo las paredes de los poros) o (2) que las moléculas de reactantes penetren

entre los polianiones de que se compone la estructura y reaccionen dentro del sólido, que es lo que se conoce como reacciones en fase pseudo líquida. En esta fase pseudo líquida el catalizador se encuentra en estado sólido pero se comporta como un líquido [59, 74, 75]. El tipo de reacción, superficial o pseudo líquida, está definido por la polaridad y tamaño de las moléculas reactantes, así como de las condiciones de reacción.

La elevada actividad catalítica de estos materiales en numerosas reacciones se asocia a esta propiedad. Moléculas polares como el agua, y los alcoholes y éteres presentan alta movilidad entre los aniones, siendo ésta responsable de la actividad catalítica. Estrictamente, no es una adsorción en los microporos del HPA ya que la estructura cristalina no presenta porosidad. Para entender la naturaleza de la actividad catalítica que presenta la pseudo fase líquida es indispensable obtener más información acerca de la localización, movilidad e interacciones con moléculas reactivas del protón ácido.

Hirano et al. [76] han reportado que las moléculas de metanol están estequiométricamente protonadas en el pseudo fase líquida de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ cuando la cantidad de metanol absorbida es menor que la cantidad de protones ácidos. Esta fácil protonación de las moléculas reactantes se debe a la deslocalización del protón en la estructura HPW. Por otro lado, solo parte del metanol está protonado en HZSM-5 incluso cuando existe un exceso de sitios ácidos accesibles para las moléculas de metanol [77].

Objetivos

2. OBJETIVOS

Tal y como se ha descrito en el Capítulo anterior, en la búsqueda de nuevas vías de obtención de productos químicos y combustibles, el dimetiléter (DME) se perfila como un prometedor intermedio químico y combustible alternativo. La producción de DME se lleva a cabo típicamente mediante deshidratación de metanol. Este proceso se lleva a cabo con catalizadores ácidos, generalmente basados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y zeolitas (HZSM-5, HY). Aunque $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta una alta estabilidad y selectividad a DME, presenta bajas conversiones de metanol a bajas temperatura y pueden desactivarse en presencia de agua. Los inconvenientes del uso de zeolitas son la generación de subproductos y la formación de depósitos carbonosos que causan la rápida desactivación de los catalizadores. Por lo tanto, es necesaria la búsqueda de nuevos catalizadores estables, activos y selectivos hacia dimetiléter incluso a bajas temperaturas. Se ha encontrado que los catalizadores basados en wolframio tienen propiedades ácidas y son activos en numerosas reacciones ácidas. Por este motivo, los objetivos generales de esta tesis doctoral son:

- 1. Obtener catalizadores basados en wolframio activos en la reacción de deshidratación de metanol con una elevada selectividad a dimetiléter.**
- 2. Comprender la relación estructura-comportamiento catalítico de catalizadores de W.**
- 3. Elucidar la naturaleza del centro activo en la síntesis de dimetiléter con catalizadores de W.**

Para ello se estudiarán dos tipos de catalizadores soportados de wolframio: a) basados en óxido de wolframio; y b) basados en heteropoliácidos soportado.

a) Catalizadores soportados de óxido de wolframio

- se realizará un estudio de la influencia del soporte en las propiedades físico-químicas del óxido de wolframio, concretamente en las propiedades ácidas, y de cómo afectan éstas a la actividad catalítica (Capítulo 4);
- se determinará la carga de óxido de wolframio en TiO_2 óptima para la cual el rendimiento catalítico de los catalizadores sea máximo (Capítulo 5).

b) Catalizadores de heteropoliácidos de wolframio soportado

- se estudiará el efecto de la cantidad de heteropoliácido soportado en la actividad y selectividad en catalizadores HPA/ TiO_2 . Para ello se estudiará la estructura del HPA soportado, la estabilidad térmica y las propiedades ácidas, y se tratará de establecer una relación entre las propiedades físico-químicas y el rendimiento catalítico (Capítulo 6);
- se abordará el estudio de la estructura y acidez de catalizadores HPA sobre distintos soportes. Se estudiará el efecto de la interacción con los distintos soportes en el comportamiento catalítico (Capítulo 7).

3

Técnicas experimentales

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	59
3.1. Materiales y preparación de catalizadores	59
3.2. Técnicas de caracterización	61
3.2.1. <i>Análisis elemental mediante espectrometría de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo</i>	62
3.2.2. <i>Análisis termogravimétrico</i>	63
3.2.3. <i>Adsorción-desorción de N₂</i>	65
3.2.4. <i>Difracción de rayos X</i>	67
3.2.5. <i>Espectroscopia Raman</i>	69
3.2.6. <i>Espectroscopia de resonancia magnética nuclear</i>	71
3.2.7. <i>Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X</i>	72
3.2.8. <i>Espectroscopia infrarroja</i>	75
3.2.9. <i>Desorción térmica programada de amoníaco</i>	78
3.2.10. <i>Isotermas adsorción de amoníaco</i>	79
3.3. Ensayos actividad catalítica	79
3.3.1. <i>Equipo de reacción</i>	79
3.3.2. <i>Medida de actividad catalítica</i>	81

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1. Materiales y preparación de catalizadores

Los catalizadores estudiados en esta Tesis Doctoral se prepararon siguiendo el método de *impregnación a humedad incipiente* [78]. Este método consiste en la impregnación del soporte con una disolución del precursor de wolframio, seguido de un proceso de secado. La cantidad de disolvente utilizada es igual al volumen de poro. En los casos en los que esta cantidad no es suficiente para disolver el precursor empleado, se llevan a cabo impregnaciones sucesivas. Tras cada impregnación, el sólido resultante es secado a temperaturas entre 333 y 393 K. Los catalizadores preparados durante esta tesis doctoral han sido agrupados en dos bloques según la fase ácida que contengan. En el **bloque 1 (Capítulos 4 y 5)** se han incluido los catalizadores de óxido de wolframio soportado, mientras que el **segundo bloque (Capítulos 6 y 7)** recoge los catalizadores preparados con materiales heteropoliácidos de wolframio. La Tabla 3.1 resume todos los catalizadores preparados en ambos bloques, así como los soportes y precursores empleados.

Tabla 3.1. Catalizadores estudiados en esta Tesis Doctoral

	Serie de Catalizadores	Precursor de W	Soporte	Densidad superficial
BLOQUE 1: Catalizadores WO _x	W/SiO ₂	(NH ₄) ₁₀ H ₂ W ₁₂ O ₄₂ (Sigma-Aldrich, > 99%)	SiO ₂ (BASF D11-11)	4.5 at.W nm ⁻²
	W/TiO ₂		TiO ₂ (Degussa P25, 80 % anatasa, 20 % rutilo)	0.2 - 0.9 at.W nm ⁻²
	W/Al ₂ O ₃		γ- Al ₂ O ₃ (Condea, Puralox NWA-15)	4.5 at.W nm ⁻²
BLOQUE 2: Catalizadores H _{8-n} [X ⁿ⁺ W ₁₂ O ₄₀]	HPW/TiO ₂	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ .xH ₂ O (Sigma-Aldrich, reagent grade)	TiO ₂ (Degussa P25, 80 % anatasa, 20 % rutilo)	0.9 - 9.0 unidades Keggin nm ⁻²
	HPW/SiO ₂		SiO ₂ (BASF D11-11)	4.5 unidades Keggin nm ⁻²
	HPW/ZrO ₂			4.5 unidades Keggin nm ⁻²
	HPW/Al ₂ O ₃		γ- Al ₂ O ₃ (Condea, Puralox NWA-15)	4.5 unidades Keggin nm ⁻²
	HSiW/TiO ₂	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ .xH ₂ O (Sigma-Aldrich, ≥99.9 %))	TiO ₂ (Degussa P25, 80 % anatasa, 20 % rutilo)	0.9 - 9.0 unidades Keggin nm ⁻²
	HSiW/SiO ₂		SiO ₂ (BASF D11-11)	4.5 unidades Keggin nm ⁻²
	HSiW/ZrO ₂			4.5 unidades Keggin nm ⁻²
	HSiW/Al ₂ O ₃		γ- Al ₂ O ₃ (Condea, Puralox NWA-15)	4.5 unidades Keggin nm ⁻²

3.1. Técnicas de caracterización

En este apartado se describen brevemente los fundamentos y procedimientos experimentales de las técnicas de caracterización empleados durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral. Las técnicas empleadas se han clasificado según el tipo de información obtenida sea sobre la Composición, la Estructura, la Textura o la superficie de la muestra. En la Figura 3.1 se resumen todas las técnicas empleadas, así como la abreviatura que se utilizará en adelante para cada una de ellas (acrónimo del nombre de la técnica en inglés).

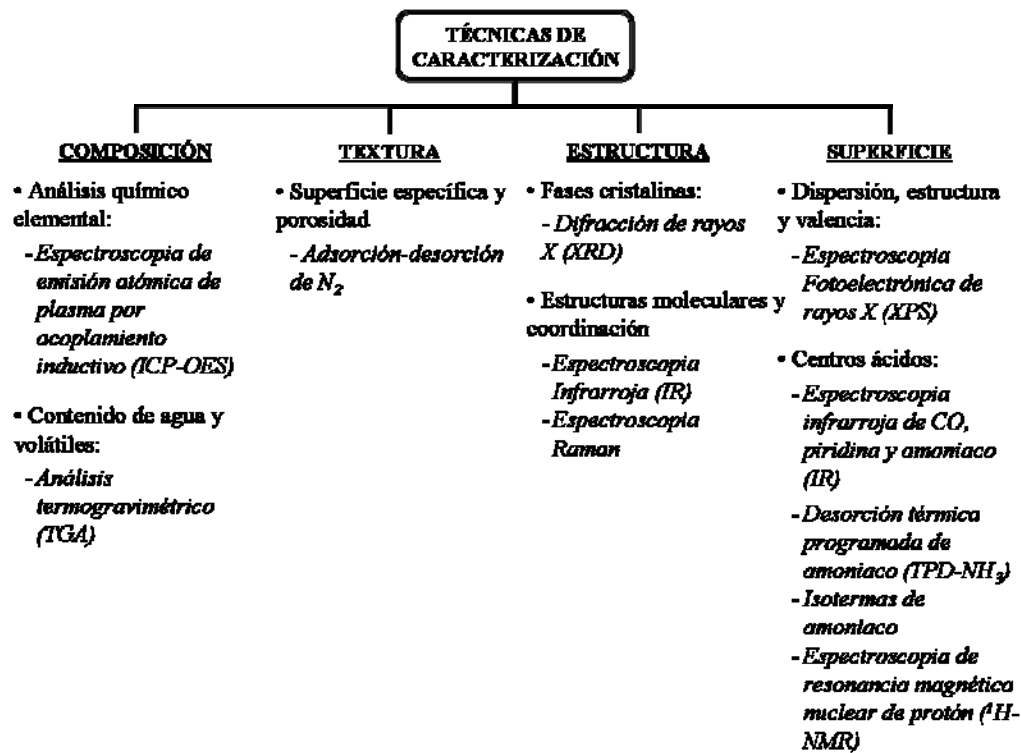


Figura 3.1. Técnicas de caracterización según la información que proporcionan

3.1.1. Análisis elemental mediante espectrometría de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo (ICP-OES)

Aspectos teóricos. La espectroscopia de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo es una técnica de análisis multielemental, capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en concentraciones que van desde niveles porcentuales hasta ppm. Esta técnica se basa en el análisis del espectro de emisión de radiación por parte de los átomos presentes en un material que es sometido a una serie de procesos consecutivos de disolución, nebulización, ruptura de enlaces para obtener átomos en estado fundamental, y excitación de estos átomos. Un átomo que se encuentra en su estado fundamental (M^0) se somete a la acción de una radiación electromagnética, de manera que un electrón situado en un nivel energético E_0 puede absorber la energía asociada a esta radiación y desplazarse hasta un nivel energético superior E_1 , quedando el átomo en un estado excitado (M^*). Cuando el átomo regresa de forma espontánea a su nivel fundamental de energía, emite radiaciones con una energía igual a la absorbida previamente. La radiación absorbida por un átomo necesaria para alcanzar el estado excitado y la radiación emitida cuando regresa al estado fundamental son características de cada elemento, por lo que pueden utilizarse con fines analíticos para caracterizarlo de forma inequívoca.

El aporte energético para la excitación atómica en este tipo de análisis se consigue mediante la formación de un plasma por acoplamiento de energía electromagnética de radiofrecuencia, mediante bobinas de inducción. Este plasma de acoplamiento inductivo consiste en un gas parcialmente ionizado, microscópicamente neutro y que emite radiación. La principal ventaja de su uso como fuente de ionización frente a la llama o cámara de grafito es la elevada temperatura que alcanza (1000 K) [79]. Esto, además de mejorar la eficiencia en la excitación e ionización reduce o

elimina muchas de las interferencias químicas encontradas en llamas y hornos. El argón es el gas que se emplea para formar el plasma, ya que por ser un gas monoatómico su espectro de emisión es muy simple. Además, al ser un gas noble, no forma compuestos con otros elementos y posee un potencial de ionización lo suficientemente elevado (15.76 eV) como para impedir su ionización en condiciones normales de trabajo.

Procedimiento experimental. Para el análisis de muestras por ICP-OES se requiere que éstas se encuentren en disolución líquida. Para ello se toma una pequeña cantidad de muestra seca y se disgrega en una mediante un tratamiento de fusión alcalina. Una vez disgregada la muestra, se procede a su análisis en un equipo Perkin-Elmer Optima 3300 DV, equipado con un nebulizador neumático de flujo cruzado, un monocromador de red plana con dispersión cruzada y dos detectores de estado sólido. El gas plasmógeno empleado fue argón.

La selección de la línea analítica empleada para cada elemento se basó en un compromiso entre la mayor intensidad, menor desviación estándar, menor interferencia y mejor fondo. Las líneas seleccionadas se muestran en la Tabla 3.2:

Tabla 3.2. Líneas de emisión empleadas en ICP-OES

Elemento	W	Si	Ti	Al
Línea de emisión (nm)	207.912	251.611	334.940	396.153

3.1.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

Aspectos teóricos. El análisis térmico gravimétrico determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura. Se pueden definir tres tipos de análisis termogravimétricos: análisis isotérmicos, en los que se registran los cambios de masa

a una temperatura constante; análisis *cuasi*-isotérmicos, en los que la muestra se calienta mientras la masa es constante y se estabiliza la temperatura mientras se producen cambios en la masa; y análisis dinámicos, en el que la muestra se calienta en un atmósfera determinada con una rampa controlada. En este último caso, la curva que representa la variación de masa en función de la temperatura suministra información sobre la estabilidad térmica y la composición de la muestra original y de los intermedios que se puedan formar durante el análisis. De forma general se define como *estabilidad térmica* la propiedad de una sustancia o material de mantener sus propiedades sin cambio durante un proceso de calentamiento. El análisis termogravimétrico es una herramienta extremadamente útil para estudiar la estabilidad térmica de los materiales bajo distintas condiciones experimentales.

La curva que se obtiene derivando la del análisis termogravimétrico puede dar, en ciertos casos, información adicional a la que se obtiene directamente del termograma. Esta curva (DTG) permite la rápida determinación de la temperatura a la que la velocidad de pérdida de masa es máxima, la comparación entre muestras ya que el área del pico del DTG es proporcional a la pérdida de masa, y además, en determinadas ocasiones, permite la caracterización y cuantificación de efectos solapados.

Procedimiento experimental. El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en un equipo comercial Perkin-Elmer TGA-7. El equipo dispone de una balanza con diseño de punto nulo que consigue detectar cambios de pesos de hasta 0.1 μg . Dispone de un microhorno cilíndrico que permite alcanzar temperaturas hasta 1273 K y velocidades de calentamiento de hasta 100 K/min. La muestra, normalmente 10-20 mg, se introduce en un portamuestras de platino. Los análisis se realizaron en atmósfera de aire y la temperatura se incrementó desde temperatura ambiente hasta 1273 K con una velocidad de calentamiento lineal de 10 K/min.

3.1.3. Adsorción-desorción de N_2

Aspectos teóricos. La adsorción de gases representa la técnica más empleada para evaluar la superficie específica de materiales sólidos y caracterizar su textura porosa. La textura de un material está definida por diferentes variables entre las que destacan:

- área superficial: superficie por unidad de masa del sólido;
- volumen específico de poro: volumen de la totalidad de poros por unidad de masa del sólido;
- diámetro de poro, que es el diámetro de la sección transversal de cada poro o cavidad, considerando el diámetro de la sección transversal de un poro cilíndrico que, a efectos catalíticos, se comportase igual que el poro real.

Una descripción de la estructura porosa del catalizador se obtiene mediante la *distribución de tamaños de poro*, que indica el volumen de poro correspondiente a cada valor de diámetro considerado. Los tamaños de poro se han clasificado en tres rangos según su diámetro [80]:

Microporos	0-2 nm
Mesoporos	2-50 nm
Macroporos	>50 nm

El procedimiento más extendido para analizar la estructura porosa se basa en la determinación de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (77 K). Consiste en una representación del volumen de N_2 adsorbido por gramo de material frente a la presión de equilibrio, normalmente expresada como presión relativa (P/P_0 , donde P_0 es la presión de saturación del N_2 a 77 K). La cantidad de gas adsorbido a la presión de equilibrio viene dado por la diferencia entre la

cantidad de gas introducida y la requerida para llenar el espacio alrededor del adsorbente, es decir, el volumen muerto, a la presión de equilibrio. La isoterma de adsorción se construye punto a punto mediante introducción de cargas sucesivas de gas sobre el adsorbente, con la ayuda de una técnica volumétrica de dosificación y la aplicación de las leyes de los gases. El volumen muerto se conoce con precisión, por admisión de un gas cuya adsorción sea despreciable, como es el caso del helio. Antes de la determinación de una isoterma de adsorción, la muestra se desgasifica para eliminar las especies fisisorbidas de la superficie de la misma.

El análisis de la morfología de la isoterma (ramas de adsorción-desorción) proporciona información acerca de la textura porosa. La superficie específica se determina por el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [81]. Este método consiste en calcular el volumen de monocapa (V_m) del adsorbato, y a partir de este valor, la superficie específica (S_{BET}) a partir de la ecuación:

$$S_{BET} = \left(\frac{V_m}{M \cdot g} \right) \cdot N_A \cdot \sigma \quad \text{Ecuación 3.1}$$

donde:

V_m : volumen de monocapa;

M : volumen molar;

g : masa de la muestra de adsorbente empleado;

N_A : número de Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23}$ átomos mol^{-1});

σ : área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa (para el N_2 es 0.162 nm^2 [80]).

El volumen de la monocapa, V_m , se obtiene del ajuste de los datos experimentales de adsorción a la isoterma BET:

$$\frac{P}{V_{ads} \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

siendo:

P : presión parcial del gas que se adsorbe;

P_0 : presión de vapor del gas a la temperatura que se realiza la adsorción;

V_{ads} : volumen de gas adsorbido a la presión P ;

C : constante dependiente del calor de condensación y adsorción del adsorbato.

Teniendo en cuenta sólo la zona en que se está formando la monocapa inicial, la representación de los datos experimentales de $P/[V_{ads}(P_0-P)]$ frente a P/P_0 será una línea recta, cuya pendiente y ordenada al origen permite calcular C y V_m respectivamente.

Procedimiento experimental. Las isotermas de adsorción de N_2 se realizaron en un equipo automático Tri-Star de Micromeritics. Previamente al análisis, las muestras fueron desgasificadas a 413 K durante 16 h en un sistema de vacío para la eliminación de los contaminantes gaseosos y/o líquidos retenidos en poros y superficie externa.

3.1.4. Difracción de rayos X (XRD)

Aspectos teóricos. La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa y cuantitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina. El fundamento del método de difracción de rayos X radica en que un cristal es una distribución regular en el espacio de sus átomos, iones o moléculas

constituyentes, y que la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, por lo que los cristales, de acuerdo con las leyes ópticas, pueden producir fenómenos de difracción de la radiación característica. El espacio que hay entre dos átomos vecinos en una red cristalina actúa como pequeños agujeros por los que la luz pasa y produce difracción. En la difracción, los rayos dispersados que estén en fase (cresta-cresta) darán lugar a una interferencia constructiva y por lo tanto se reforzaran entre sí, produciendo una zona luminosa. Los rayos dispersados que no están en fase (cresta-valle) darán una interferencia destructiva, se anularán entre sí, y producirán una zona oscura. La ley de Bragg [82] establece que, cuando un haz monocromático de rayos X llega a un cristal con un ángulo de incidencia θ , para que la radiación reflejada esté en concordancia de fase, y por tanto de lugar a la difracción (con interferencias constructivas y destructivas), es necesario que la diferencia de recorrido de dos rayos sea múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. Matemáticamente, la expresión para que se produzca una interferencia constructiva del haz con ángulo θ es la siguiente:

$$n\lambda = 2L\sin\theta$$

Ecuación 3.3

donde:

n : es el orden de difracción (número entero);

λ : es la longitud de onda incidente;

L : es la distancia interplanar;

θ : es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra.

Sólo si el ángulo de incidencia satisface esta ecuación la interferencia será constructiva. Para encontrar los distintos ángulos de incidencia para los que la radiación reflejada está en fase, se va girando lentamente el cristal, y se va registrando la radiación obtenida para obtener un patrón o diagrama de difracción. Como cada

sustancia cristalina tiene determinados parámetros característicos, como por ejemplo los espacios entre planos atómicos, el conocimiento de estas distancias es suficiente para identificarla de una manera inequívoca y definitiva.

Procedimiento experimental. El equipo empleado en los análisis es un difractómetro de Rayos X Policristal X'Pert Pro PANalytical, con una rendija automática y un filtro de níquel. La fuente de rayos X es de Cu-Ka ($\lambda_{\text{Cu-Ka1}}=0,15406$ nm y $\lambda_{\text{Cu-Ka2}}=0,154443$ nm, con una relación Ka1/Ka2 de 0,5. Los difractogramas se registraron en la modalidad de pasos en un intervalo de ángulos de Bragg (2θ) entre 5° y 80° , paso de $0,02^\circ$ y tiempo de acumulación de 1 s. Posteriormente, los difractogramas fueron analizados empleando el programa X'Pert HighScore Plus. La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación de la posición e intensidad de las líneas de difracción con los patrones de la base de datos del JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

3.1.5. Espectroscopia Raman

Aspectos teóricos. Cuando una molécula es irradiada con fotones, ésta pasa a un estado excitado. Esta molécula puede relajarse de dos maneras: volviendo al estado energético en el que se encontraba o acabando en un estado energético diferente. En la mayoría de las ocasiones vuelve al estado inicial de partida liberando una energía igual a la absorbida, la cual constituye la dispersión elástica o de Rayleigh. Sin embargo, una de cada millón o diez millones de veces la molécula no regresa a su estado inicial. En este caso, la energía liberada será distinta de la absorbida, de modo que ha habido un intercambio de energía, que es la dispersión inelástica que caracteriza al fenómeno Raman. Normalmente, la molécula acaba en un nivel energético más elevado, de modo que la energía que se libera es menor que la que se

absorbe, esta dispersión Raman se denomina *Stokes*. Por el contrario, si la molécula acaba en un nivel energético inferior se libera más energía de la que se absorbe, esta dispersión Raman se denomina *anti-Stokes*. Las transiciones tipo *Stokes* son más probables que las *anti-Stokes* a temperaturas moderadas, motivo por el cual los estudios Raman suelen realizarse en la zona *Stokes*. El espectro Raman mide frecuencias vibracionales como un desplazamiento entre la energía del haz incidente y el dispersado. Esta diferencia no depende de la longitud de onda de la línea excitante, por tanto siempre se obtiene el mismo valor de desplazamiento Raman en las bandas observadas, independientemente de la luz usada para irradiar la muestra.

Procedimiento experimental. Los espectros Raman fueron medidos en un espectrómetro de *Renishaw in Via Microscope* equipado con un detector óptico CCD y dos láseres, uno emitiendo a 532 nm y 100 mW de potencia máxima, con un monocromador para eliminar la dispersión elástica de 1800 líneas/mm; y otro emitiendo a 785/532 nm y 300 mW de potencia máxima y con un monocromador de 1200/1800 líneas/mm. La resolución espectral es de 1 cm^{-1} con un objetivo de 50x.

El equipo dispone de una celda de tratamiento que permite realizar tratamientos térmicos bajo flujo de gases hasta temperaturas de 1073 K. Las muestras se analizaron en forma de polvo para evitar problemas de difusión y asegurar que toda la muestra contenida en la celda estuviera expuesta al flujo de gases. Los espectros se realizaron sobre diferentes puntos de cada muestra para tener la certeza de que las muestras eran homogéneas.

3.1.6. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR)

Aspectos teóricos. El fenómeno de resonancia magnética nuclear se basa en la interacción de los momentos magnéticos de los núcleos (μ_n) con campos magnéticos. El campo magnético aplicado produce un desdoblamiento de los niveles de energía del espín nuclear, de modo que pueden inducirse transiciones entre ellos como consecuencia de la absorción de una radiación electromagnética determinada. La frecuencia de esta radiación debe satisfacer la condición de resonancia:

$$\omega_0 = 2\pi \nu_0 = \gamma_n B_0 \quad \text{Ecuación 3.4}$$

donde:

ν_0 : es la frecuencia de resonancia;

γ_n : es la constante giromagnética del núcleo en estudio.

El desplazamiento químico (δ) es la variación de la frecuencia de resonancia, característica de un átomo en un determinado entorno químico debida al apantallamiento producido por los electrones que lo rodean, con respecto a un compuesto de referencia. El desplazamiento químico viene expresado en partes por millón respecto a la posición de la línea de un compuesto tomado como referencia. La determinación de los desplazamientos químicos permite obtener información sobre el entorno local de los núcleos que se analizan.

En los espectros registrados en disolución, las interacciones se promedian debido al rápido movimiento de las moléculas, dando lugar a señales estrechas. En estado sólido, donde la movilidad está muy restringida, se obtienen señales anchas, resultado de la suma de señales de todas las posibles orientaciones. Estos espectros, sin embargo, contienen información única acerca de la estructura y la dinámica de los materiales estudiados. Las interacciones responsables del ensanchamiento de las

señales son la anisotropía del desplazamiento químico, los acoplamientos dipolares (homo y heteronucleares) y el acoplamiento cuadrupolar. Se han desarrollado técnicas que permitan obtener espectros de alta resolución conservando en lo posible la información que aportan estas interacciones: giro con ángulo mágico (MAS, *Magic Angle Spinning*), polarización cruzada (CP, *Cross Polarization*) o secuencias multipulso específicas para sólidos (CRAMPS, *Combined Rotation and Multiple Pulse Spectroscopy*)

Procedimiento experimental. El equipo empleado ha sido un espectrómetro Bruker AV 400 WB. Se ha empleado una sonda multinuclear CPMAS de doble canal para rotores de 2.5 mm, con giro hasta 35 KHz. El núcleo analizado ha sido ^1H . Hasta el momento del análisis las muestras se mantuvieron en estufa a 373 K.

3.1.7. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Aspectos teóricos. La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una técnica de espectroscopia electrónica de análisis químico que se emplea para determinar la composición superficial de la muestra, el estado de oxidación de los átomos y su entorno químico en la muestra. Esta técnica se basa en la interacción entre la materia y los fotones aplicando el principio físico conocido como efecto fotoeléctrico. Este principio se basa en que, al irradiar una muestra con fotones de una energía superior a la de ligadura de los electrones de los átomos, los electrones salen de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía respecto a la citada energía de ligadura. Por tanto, la energía cinética de los electrones emitidos está relacionada con su energía de ligadura (*binding energy*, BE), que es característica de los elementos presentes en la muestra y de las interacciones electrónicas que existen entre ellos [83]. Un detector semiesférico detecta los electrones emitidos y registra su energía para obtener el

espectro de emisión fotoelectrónica. La radiación excitante puede penetrar en la materia de 1 a 10 μm , pero los electrones arrancados a esa profundidad disipan su energía mediante colisiones inelásticas. Solamente los electrones que poseen recorridos libres entre 0.5 y 4 nm llegan al detector, por lo que la espectroscopia fotoelectrónica tiene un carácter superficial, proporcionando información química de las últimas capas atómicas de la muestra.

Como consecuencia de la emisión de fotoelectrones, la muestra se va cargando positivamente durante la medida. En muestras conductoras el efecto se minimiza a través de la conexión a tierra del portamuestras, pero en muestras aislantes el efecto se maximiza, al no poder recuperar la neutralidad a través de la conexión a tierra. El resultado es que los electrones se ven atraídos por el potencial positivo de la muestra, los picos del espectro se desplazan hacia una energía de enlace mayor y su energía cinética se reduce en un valor C denominado efecto de carga. Usualmente para evitar este problema, se utiliza un patrón interno para calibrar la energía de ligadura. La referencia más común es el pico C1s ($\text{BE} = 284.6 \text{ eV}$), que aparece en todas las muestras por la presencia de hidrocarburos adsorbidos del ambiente y sobre todo de la cámara de análisis del espectrómetro.

Esta técnica permite la cuantificación de los átomos presentes, debido a que la intensidad atómica es proporcional a la intensidad medida por XPS, la sección eficaz (*cross section*) y la función de transmisión de energía del analizador:

$$I_A \propto [A]\sigma_A T\lambda_A \quad \text{Ecuación 3.5}$$

donde:

I_A : es la intensidad del pico o su área experimental;

$[A]$: es el número de átomos;

σ_A : es el factor de sensibilidad elemental:

T : es la función de transmisión del espectrómetro utilizado;

λ_A : es el camino medio libre del fotoelectrón.

De acuerdo con esta expresión, se puede obtener la relación atómica entre dos elementos A y B:

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{I_A \sigma_B \lambda_B}{I_B \sigma_A \lambda_A} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

Cabe destacar que la precisión de los cálculos cuantitativos que proporciona esta ecuación es del orden de décimas por ciento.

Procedimiento experimental. El equipo que se ha empleado es un espectrómetro *VG ESCALAB 200R* provisto de un analizador de electrones semiesférico, con cinco detectores tipo *channeltron* y una fuente de emisión de rayos X de doble ánodo Mg ($K_{\alpha}=1253.6$ eV) / Al ($K_{\alpha}=1486.6$ eV), que opera a 12 kV y 10 mA. La presión de trabajo en la cámara de análisis es inferior a $1.07 \cdot 10^{-5}$ Pa. Los catalizadores, en forma de polvo, se colocaron en un portamuestras de acero inoxidable con un hueco con forma de cilindro (8 mm de diámetro y 1 mm de altura), y son compactadas con un disco de teflón o polietileno. Previo al análisis se llevó a cabo una etapa de degasificación y posteriormente se realizaron análisis de la muestra. El registro de espectros fue realizado con una energía de paso de 50 eV, acumulando espectros hasta conseguir una buena relación señal/ruido. La precisión de las líneas espectrales es de ± 0.2 eV.

Los picos observados en los espectros se deconvolucionaron en varias componentes, en función de las distintas contribuciones observadas, con una combinación lineal de curvas *lorentzianas* y *gaussianas* en proporciones variables mediante el programa informático de tratamiento de espectros *XPSPEAK 4.0*,

escogiendo el mejor ajuste por minimización de residuos χ^2 . La determinación cuantitativa de la composición atómica superficial se obtuvo mediante la aplicación de los factores de sensibilidad atómica [84].

3.1.8. Espectroscopia infrarroja (IR)

Aspectos teóricos. La espectroscopia infrarroja (IR) estudia la interacción de la materia y la radiación infrarroja, radiación que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda, λ , entre 0.7 y 1000 μm . Esta región se divide a su vez en infrarrojo cercano (λ entre 0.7 y 2.5 μm , o número de ondas, ω , entre 14300 y 4000 cm^{-1}), infrarrojo medio ($\lambda = 2.5$ y 25 μm , $\omega = 4000 - 400$ cm^{-1}) e infrarrojo lejano ($\lambda = 2.5$ y 25 μm , $\omega = 400 - 10$ cm^{-1}). En la región del infrarrojo medio se producen las transiciones energéticas debidas a las vibraciones de los enlaces que constituyen una molécula, por este motivo es la región más comúnmente utilizada en espectroscopia IR. La representación de la intensidad de la radiación IR medida en función del número de ondas se denomina espectro IR y permite la identificación de grupos funcionales mediante la comparación de dicho espectro con los existentes en la bibliografía científica.

Los modos de análisis más empleados en espectroscopia infrarroja son la transmisión y la reflectancia difusa. En la espectroscopia IR de *transmisión*, la muestra, en forma de polvo, se compacta formando un disco o pastilla autosoportada de espesor más o menos controlado. Esta pastilla se coloca perpendicularmente al haz de luz IR, y el espectro se registra a partir de la radiación transmitida. La transmisión IR obedece la ley de Lambert-Beer:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon b_0 c$$

Ecuación 3.7

donde:

A : es la absorbancia;

I_0 : es la intensidad radiante que entra en la celda;

I : es la intensidad que sale de la celda;

ε : es el coeficiente de extinción;

b_0 : es el camino óptico;

c : es la concentración de las moléculas que absorben.

La modalidad de *reflectancia difusa* (DRIFT) se emplea en materiales de difícil compactación y/o materiales opacos que no permiten el paso directo de la radiación. La muestra se coloca en un receptáculo dentro de un dispositivo o celda que permite la dosificación y circulación de gases a través de la muestra. Dispone de un sistema de cierre hermético (duomo) con dos ventanas por donde entra y sale la radiación IR. La radiación incidente alcanza la muestra, donde se absorbe, se refracta y se refleja. La radiación difusa reflejada se dirige al detector del espectrómetro mediante un sistema complejo de espejos. Otra ventaja de esta disposición es que permite realizar estudios *in situ* mientras circula a través de la muestra una corriente gaseosa de interés catalítico. Por tanto, es una potente herramienta para estudiar intermedios de reacción y especies activas.

De forma general, un espectrómetro IR consta de una fuente de radiación IR, con un sistema de selección de longitudes de onda y un detector. Inicialmente se empleaban monocromadores como elementos dispersivos, pero hoy en día los equipos comerciales hacen uso del fenómeno de interferencia entre dos haces de radiación. Se habla de *espectrómetros por transformada de Fourier* (FTIR).

Procedimiento experimental. Los experimentos de la modalidad de transmisión se llevaron a cabo en el Dipartimento di Ingegneria Chimica e di Processo “G. B. Bonino” de la Universidad de Génova (Italia) y se utilizaron para estudiar la naturaleza y abundancia de centros ácidos superficiales en los catalizadores mediante adsorción de moléculas básicas (CO y piridina), así como para establecer los modos de adsorción de metanol sobre los catalizadores ácidos estudiados. Las muestras se prepararon en pastillas autosoportadas (20 mg) que se obtuvieron por compresión en una prensa hidráulica. Dicha pastilla se coloca en un portamuestras en el interior de una celda de cuarzo que permite efectuar tratamiento térmicos en atmósfera controlada y realizar espectros IR. Antes de comenzar cada experimento, las muestras se trataron en alto vacío (0.01 Pa) a 573 K y posteriormente se llevó a cabo la absorción de las moléculas sonda. La adsorción de 0.13 KPa de CO se llevó a cabo a la temperatura del N₂ líquido y se tomaron espectros en el rango de 133-298 K mientras se desgasificaba (0.01 Pa). La adsorción de 0.40 KPa de piridina se llevó a cabo a temperatura ambiente y se tomaron espectros en el rango de 298-573 K. El espectrómetro utilizado fue un equipo Nicolet Nexus.

La modalidad DRIFT se realizó con un espectrómetro Jasco FTIR-6300A provisto de un detector MCT y equipado con una celda de tratamiento. Se llevaron a cabo experimentos de adsorción de metanol a 413 K. Se hizo pasar una corriente de 20 mL min⁻¹ de He por un saturador conteniendo metanol a temperatura ambiente y se hizo pasar por la celda DRIFT. A la salida del infrarrojo se conectó un espectrómetro de masas compacto Pfeiffer Vacuum QMG220 para el análisis de los gases efluentes de la celda.

3.1.9. Desorción térmica programada de amoníaco (TPD-NH₃)

Aspectos teóricos. El amoníaco es una molécula básica fuerte, que puede emplearse como molécula sonda ya que puede adsorberse sobre la mayoría de los centros ácidos, proporcionando una medida de la acidez total de la muestra. Los perfiles de desorción obtenidos mediante esta técnica permiten la cuantificación del número de centros ácidos en la muestra mediante integración del área bajo la curva. La temperatura de desorción de amoníaco aporta información acerca de la fortaleza del centro ácido sobre el que está adsorbido. Mediante esta técnica no es posible diferenciar entre centros ácidos Lewis o Brønsted.

Procedimiento experimental. Las medidas de desorción a temperatura programada se realizaron en un equipo Micromeritics TPR/TPR 2900 dotado de un detector de conductividad térmica (TCD). La muestra calcinada (~50 mg) se coloca en un reactor tubular de cuarzo en forma de “U” en el interior de un horno. En primer lugar, las muestras se someten a un pretratamiento de secado en He (30 mL/min) durante 45 minutos a 220 °C. A continuación, se adsorbe el amoníaco sobre el catalizador haciendo pasar una corriente de 60 ml/min de NH₃/He (5% de NH₃) a 120°C durante 30 minutos. Seguidamente se elimina el NH₃ remanente haciendo pasar He a la misma temperatura. Una vez eliminado el amoníaco no adsorbido se aumenta la temperatura hasta 970 °C en flujo de He (50ml/min) y comienza la desorción del NH₃ adsorbido en los centros ácidos del catalizador. La temperatura es controlada con un programador lineal que emplea un termopar tipo K situado en la pared y la temperatura de la muestra se mide con un termopar situado en el interior del reactor. El detector compara la diferencia de conductividades térmicas entre la corriente de análisis y la de referencia, relacionando esta medida con la desorción de NH₃.

3.2.10. Isotermas adsorción de amoníaco

Aspectos teóricos. La medida de la densidad de centros ácidos de un sólido se puede realizar mediante la determinación de las moléculas de amoníaco quimisorbidas en su superficie. La ventaja que presenta la medida de la isoterma de adsorción de NH_3 frente a los experimentos de desorción térmica programada de NH_3 es que, permite cuantificar los centros ácidos de elevada fortaleza donde el amoníaco se adsorbe de forma irreversible. Es muy útil en materiales inestables térmicamente que no resisten las altas temperaturas necesarias para la desorción del NH_3 .

Procedimiento experimental. El equipo empleado fue un Micromeritics Asap 2010. Las muestras fueron desgasificadas a 473 K durante 18 h. La primera isoterma de adsorción fue registrada a 373 K hasta presiones de 400 mmHg. Esta primera isoterma corresponde tanto a las moléculas de amoníaco quimisorbidas, como a las fisisorbidas. La muestra fue desgasificada a 373 K durante 4 h, para eliminar el NH_3 fisisorbido, y una segunda isoterma fue registrada a 373 K hasta 400 mmHg. En este caso, el amoníaco adsorbido corresponde únicamente al fisisorbido. Mediante la diferencia de ambas isotermas se calculan las moléculas de amoníaco quimisorbidas.

3.2. Ensayos de actividad catalítica

3.2.1. Equipo de reacción

Para la medida de la actividad catalítica se empleó un reactor tubular de lecho fijo de acero inoxidable (Figura 3.3) integrado en un equipo automatizado *Microactivity Pro (PID Eng&Tech)* que permite regular de modo automático la presión, la temperatura y el caudal de gases. El dispositivo dispone de tres controladores de flujo másico, uno para gas inerte (N_2), otro para H_2 y otro para gases

reactantes (CO , $\text{CO}/\text{H}_2/\text{N}_2$ y $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2$). El reactor está calefactado mediante un horno y la temperatura se mide mediante un termopar tipo K introducido directamente en el lecho catalítico. La zona de mezcla de gases, el horno del reactor y la zona de alta presión post-reacción se encuentran dentro de una caja calefactada entre 393 y 433 K, dependiendo del experimento llevado a cabo. La alimentación de metanol se hace mediante una bomba 307 *Gilson* en estado líquido, éste es vaporizado dentro de la caja caliente que contiene al reactor. La presión se regula mediante una válvula situada a la salida del reactor. Desde la salida del reactor hasta la entrada del sistema de análisis, todas las líneas se encuentran calefactadas para evitar condensaciones de productos. Todos los sistemas electrónicos de control están centralizados en un autómata que envía la señal eléctrica a un software (*Adkir*) que permite un control remoto del equipo a través de un ordenador.

Los efluentes gaseosos del reactor se analizaron con un cromatógrafo de gases *Varian CP3800* conectado en serie al reactor. La inyección de muestra se realiza de forma automática mediante dos válvulas de seis vías en paralelo. El cromatógrafo dispone de dos columnas en paralelo, la primera de ellas es una columna empaquetada *Carboxen 1000* (4.6 m de largo y 0.32 cm de diámetro interno) conectada a un detector de conductividad térmica (TCD) para analizar H_2 , N_2 , CO y CO_2 ; mientras que la segunda columna es una columna capilar *SPB-5* (60 m de largo y 0.53 mm de diámetro interno) conectada a un detector de ionización de llama (FID) para el análisis de compuestos orgánicos (CH_3OH , CH_3OCH_3 y CH_4). La inyección de la muestra se realiza de forma simultáneamente en ambas columnas.

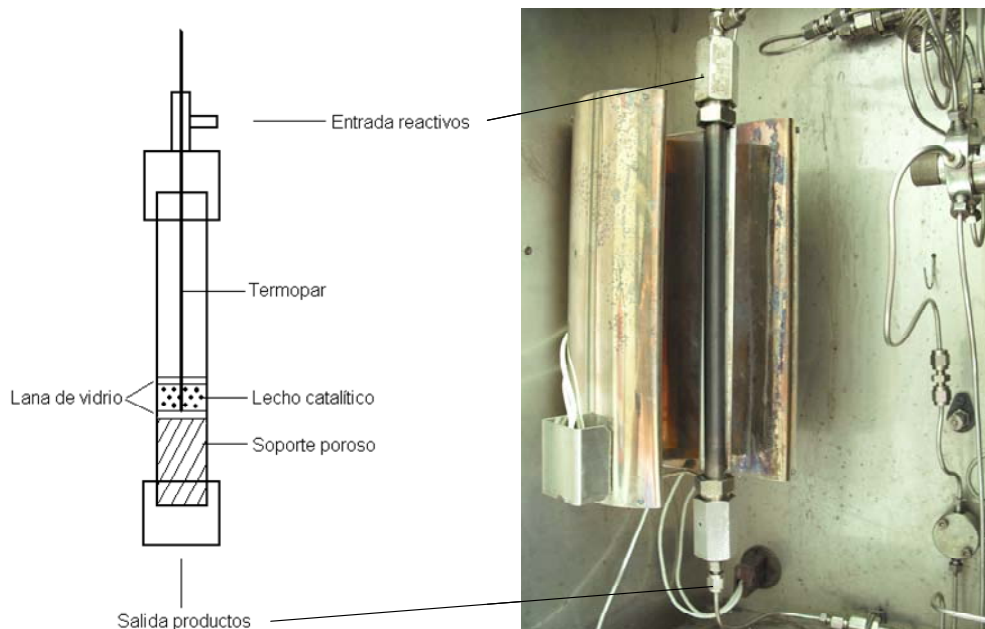


Figura 3.3. Esquema del reactor para ensayos de actividad catalítica

3.2.2. Medida de actividad catalítica

Procedimiento de medida de actividad. El lecho catalítico se preparó por dilución del catalizador (tamaño de partícula entre 0.25–0.30 mm) con un carburo de silicio (SiC, VWR-Prolabo, tamaño de partícula entre 0.25–0.30 mm) con el objetivo de evitar la presencia de puntos calientes en su interior, así como para disminuir la dispersión axial al aumentar la longitud del lecho. En los experimentos llevados a cabo en los Capítulos 4 y 5 de esta Tesis se empleó 0.5 g de catalizador diluidos con 2.0 g de carburo de silicio. En los experimentos descritos en los Capítulos 6 y 7 se empleó 0.2 g de catalizador diluidos con 2.0 g de SiC.

Posteriormente, la mezcla de catalizador y diluyente se colocó en el reactor entre dos regiones de lana de vidrio. Posteriormente, la temperatura del lecho catalítico se aumentó en N₂ hasta la temperatura de reacción. Una vez alcanzada la temperatura, se hizo pasar el metanol al sistema.

Análisis de datos. Los resultados obtenidos a partir de la integración de las áreas de los picos registrados en el cromatograma se introdujeron en una hoja de cálculo Excel que se diseñó con el objetivo de obtener los parámetros cinéticos (conversión, selectividad, velocidad de reacción y valor de *Turnover frequency*, TOF) de una forma rápida y sencilla. Estos cálculos se realizaron según las siguientes expresiones:

- **Conversión de metanol**

$$X_{CH_3OH} = \frac{\sum n_x P_x}{M_i} \quad \text{Ecuación 3.8}$$

donde:

n_x : es el número de átomos de carbono del producto x ;

P_x : es el número de moles obtenidos de este mismo producto;

M_i : corresponde al número de moles de metanol que entran al reactor.

- **Selectividad hacia un producto x**

Se calculó en base a los átomos de carbono del dicho producto.

$$S_x = \frac{n_x P_x}{\sum_{x=1} n_x P_x} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.9}$$

donde:

n_x : es el número de átomos del producto x ;

P_x : el número de moles obtenidos de dicho producto.

- **Velocidad de reacción de metanol**

$$V_{reacción} = \frac{Q_m X_{CH_3OH}}{m} \quad \text{Ecuación 3.10}$$

donde:

Q_m : es el caudal molar de metanol en la alimentación;

m : es la masa de catalizador cargada al reactor;

X_{CH_3OH} : es la conversión de metanol.

- **TOF (*Turnover frequency*)**

$$TOF = \frac{V_{reacción}}{n_{act}} \quad \text{Ecuación 3.11}$$

donde:

n_{act} : es el número de centros activos del catalizador

- **Balance de carbono**

$$\text{Balance C} = \frac{M_i}{\sum n_x P_x + M_f} \quad \text{Ecuación 3.12}$$

donde:

M_i : es el número de moles de metanol que entran al reactor;

M_f : es el número de moles de metanol que salen del reactor;

n_x : es el número de átomos de C del producto x ;

P_x : el número de moles obtenidos de dicho producto.

Otras consideraciones experimentales. Como ya se ha comentado anteriormente, el lecho catalítico en los experimentos llevados a cabo en el reactor de lecho fijo está compuesto por el catalizador y un material diluyente (inerte). En un reactor de lecho fijo, los flujos locales alrededor de los granos de catalizador y junto a las paredes del reactor pueden causar una desviación del flujo pistón ideal. Un criterio aceptado [85] para despreciar el efecto de la dispersión axial viene dado por la expresión:

$$\frac{L_{LC}}{d_g} > 50 \quad \text{Ecuación 3.13}$$

donde:

L_{LC} : es la longitud del lecho catalítico (28.0 mm);

d_g : es el diámetro de grano (0.25–0.30 mm).

En las condiciones experimentales empleadas, el resultado de este cociente varía entre 93 y 112 aproximadamente, por lo que se cumple el criterio anterior.

Por otro lado, las paredes del reactor pueden ser también la causa de una desviación del flujo de pistón. El diámetro mínimo del reactor viene dado por [85]:

$$\frac{d_r}{d_g} > 10 \quad \text{Ecuación 3.14}$$

donde:

d_r : es el diámetro del reactor;

d_g : es el diámetro de grano.

En este caso, d_r/d_g varía entre 30 y 36, teniendo en cuenta que el diámetro interno del reactor es 9 mm y el tamaño de grano varía entre 0.25 y 0.30 mm, por lo que también puede descartarse cualquier efecto del reactor.

La reacción de deshidratación de metanol es una reacción exotérmica. La posibilidad de la presencia de gradientes de temperatura en el lecho catalítico se minimiza por el uso de materiales inertes como α -alúmina, cuarzo, vidrio y carburo de silicio (SiC).

4

Support effects in WO_x-based catalysts for methanol dehydration to dimethyl ether

4. SUPPORT EFFECTS IN WO_x-BASED CATALYSTS FOR METHANOL DEHYDRATION TO DIMETHYL ETHER	91
4.1. Introduction	91
4.2. Preparation of catalysts	93
4.3. Results	95
<i>4.3.1. Characterization of WO_x species</i>	<i>95</i>
<i>4.3.2. Identification and quantification of the acid sites on WO_x supported catalysts</i>	<i>103</i>
<i>4.3.3. Performance for the methanol dehydration reaction</i>	<i>112</i>
4.4. Discussion of the results	116
4.5. Conclusions	118

4. SUPPORT EFFECTS IN WO_x-BASED CATALYSTS FOR METHANOL DEHYDRATION TO DIMETHYL ETHER

4.1. Introduction

The role of acid sites for the methanol dehydration reaction is well understood [24, 32, 35-37, 86]. The wide consensus is that moderate strength acid sites are required to obtain high reaction rates for the dehydration of methanol without causing relevant deactivation phenomena [13, 14]. As a consequence, in order to adjust the strength of the acid sites, it is paramount to understand the nature of the surface of the catalyst.

Supported WO_x catalysts are usually reported to be less active for dehydration of methanol than conventional zeolite-type catalysts. However the lack of such strong acid sites could become a certain advantage for the reaction since those sites usually account to catalyst deactivation. Furthermore, the presence of H₂O in the reaction medium would not impact negatively on the catalytic performance, which is a downside when alumina is used as dehydration catalyst. Therefore, supported WO_x could be suitable catalyst candidates for CH₃OH dehydration reactions, since owns moderate acid properties and could tolerate the presence of H₂O in the reaction medium.

It is well established that the structures and properties of supported metal oxide species are strongly influenced by the nature of the support itself. For many oxide supports, the deposition of tungsten oxide leads to a two-dimensional surface metal oxide layer rather than to a individual (isolated) crystalline metal oxide species [87]. The nature of the surface tungsten oxide phases on oxide supports has been thoroughly characterized to provide insights into their molecular and electronic structures as well

as their corresponding surface chemical properties [26, 41, 48, 49, 51, 54]. The structure of the supported tungsten oxide species is determined by the tungsten oxide coverage (at.W nm^{-2}) at monolayer, which in turn is depending on the nature of the support. Below the monolayer coverage, both monotungstate and polytungstate WO_x species are present, whereas WO_3 crystallites are found on the top of the surface at surface densities above the monolayer.

The acid properties of supported tungsten oxide catalysts are well documented. The acidity of the surface WO_x species is significantly affected by the properties of the oxide support [46, 48, 51, 53, 54]. The formation of Brønsted acid sites is related to the evolution of the polytungstate WO_x species on the surface of the catalysts. The acidity of the tungsten oxide monolayer increases with the increasing support cation electronegativity (cation electronegativity: $\text{Al}^{3+} > \text{Ti}^{4+} \sim \text{Nb}^{5+} > \text{Zr}^{4+}$) [48, 88]. The highest cation electronegativity of Al^{3+} results in less basic or more acidic bridging W-O-Al bond [48, 89], whereas, the lower electronegativity of the other support cations, makes the bridging W-O-M bonds less acidic (more basic).

Many efforts have been made to understand the relations between surface structure, acidity and catalytic properties of supported tungsten catalysts. Houalla *et al.* [46, 47, 53, 54] have evidenced a direct correlation between the abundance of the relatively strong Brønsted acid sites and its catalytic activity for 2-propanol dehydration. In addition, higher intrinsic activity per W atom in 2-propanol dehydration reaction has been observed for WO_x/TiO_2 as compared to that of the WO_x/ZrO_2 catalysts. Wachs *et al.* [26, 48, 51] found no straight correlation between molecular/electronic structure and acid catalytic activity in methanol dehydration reaction. For $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ the surface WO_x monolayer was found more active than crystalline WO_3 phases. On the contrary, the surface WO_x monolayer of Nb_2O_5 , TiO_2 and ZrO_2 supported tungsten oxide was less active than the crystalline WO_3 phases.

This reactivity trend illustrates the paramount relevance of the support on the character of the surface WO_x species.

In the chapter, the molecular and electronic structures of the surface tungstates species and the surface acidity characteristics of the supported tungsten oxide on different supports are studied. The aim is to explore the effects of the specific WO_x molecular structures on their acid properties and the consequences for catalytic performance in methanol dehydration reactions to dimethyl ether in a fixed bed reactor working in continuous, and to study possible deactivation phenomena.

4.2. Preparation of catalysts

WO_x/TiO₂, WO_x/SiO₂ and WO_x/Al₂O₃ catalysts, with W surface densities of 4.5 at.W nm⁻², were prepared by incipient wetness impregnation. Previously to the synthesis of the catalyst, the TiO₂ support was treated in ambient air at 823 K for 4 h, for avoiding structural, morphological and surface chemical transformations of TiO₂ support with subsequent thermal treatments. For the preparation, an aqueous solution of ammonium (para)tungstate ((NH₄)₁₀H₂W₁₂O₄₂) was added dropwise to each support. Because of the limited solubility of (NH₄)₁₀H₂W₁₂O₄₂ in H₂O the final loading was achieved by successive impregnations. Later, the solids were dried at 393 K overnight, and treated in ambient air at 773 K for 4 h in order to complete the decomposition of precursor and the WO_x formation. The latter temperature was selected from the thermogravimetric analysis in air. The solids are referred to as 4.5W/TiO₂, 4.5W/SiO₂ and 4.5W/Al₂O₃. The chemical composition of all WO_x supported catalysts and the BET surface areas of the supports and WO_x-based catalysts are shown in Table 4.1. The chemical composition determined by ICP-OES is in agreement with the nominal value for 4.5W/TiO₂, while the ICP-OES content of

WO₃ in 4.5W/Al₂O₃ is faintly higher than nominal content. On the contrary, the catalyst 4.5W/SiO₂ exhibits lower WO₃ amount measured by ICP-OES than nominal value. A decrease in BET surface area values is observed as the tungsten oxide is deposited on γ -Al₂O₃ and SiO₂, while the deposition of WO_x on TiO₂ does not modify the BET surface area of TiO₂.

Table 4.1. Chemical composition and BET surface area of both WO_x supported catalysts and supports

Catalysts	Nominal WO ₃ content (wt.%)	ICP-OES WO ₃ content (wt.%)	Surface area (m ² g ⁻¹)
TiO ₂	-	-	53
4.5W/TiO ₂	7.4	7.6	52
γ -Al ₂ O ₃	-	-	147
4.5W/Al ₂ O ₃	17.6	19.7	122
SiO ₂	-	-	129
4.5W/SiO ₂	20.4	13.0	91
WO ₃	100.0	-	4

As mentioned before, the temperature of calcination of the solids recovered after the impregnation process was selected from the TGA analyses. As an example, the weight loss evolution with temperature of 4.5W/SiO₂ is presented in Figure 4.1. The weight loss at temperatures below 393 K corresponds to the removal of physisorbed water. Between 393 and approximately 523 K, NH₃ is eliminated and amorphous ammonium (meta)tungstate ((NH₄)₆H₂W₁₂O₄₂·2H₂O) is formed [90]. Between 523 and 773 K the evolution of NH₃ and H₂O takes place simultaneously and it results in WO₃ formation [90, 91]. Attending to these results, the calcination

temperature was set at 773 K, in order to complete the decomposition of precursor and the WO_x formation.

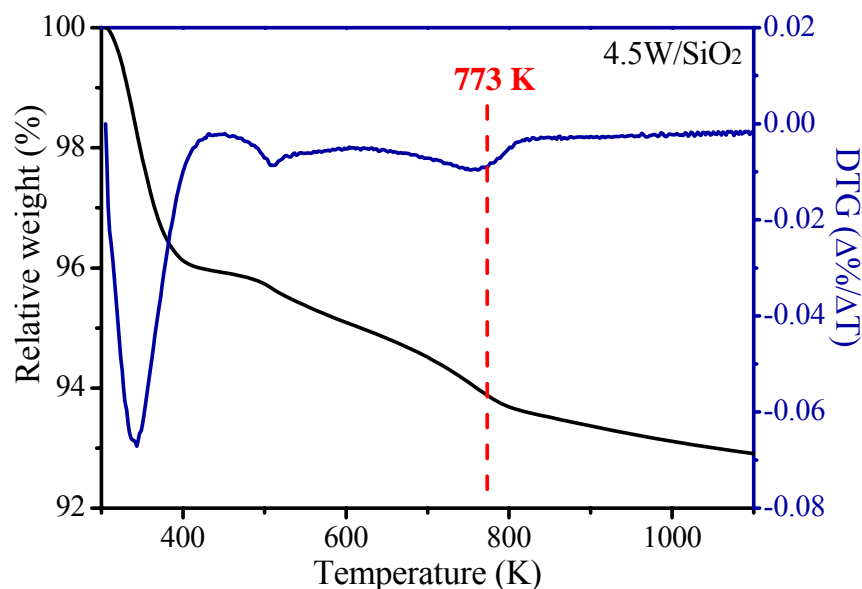


Figure 4.1. TGA and DTG profiles of 4.5W/SiO₂ precursor

4.3. Results

4.3.1. Characterization of WO_x species

The XRD patterns of the supports and of the supported WO_x catalysts (4.5 at.W nm⁻²) are shown in Figure 4.2. The X-ray diffractogram of SiO₂ shows a single broad peak at 22.8° indicating the poor crystallinity of the solid. The same is true for γ-Al₂O₃, it is a low crystalline solid as deduced from de broad peaks at 2θ = 36.5, 39.5, 45.6, 46.5°. On the other hand, the TiO₂ used as support comprises both the anatase (2θ = 25.3, 36.9, 37.8 and 38.5°; JCPDS# 00-001-0562) and the rutile (2θ = 27.4, 36.1

and 41.3° ; JCPDS# 00-001-1292) crystal structures. The diffractograms of the catalysts are also shown in Figure 4.2. The diffractograms of $4.5\text{W}/\text{TiO}_2$ and $4.5\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts lack of reflections of W species and show only the diffractions lines of the support. This result suggests that tungsten oxide is present as a very well dispersed phase on these supports. On the contrary, the $4.5\text{W}/\text{SiO}_2$ catalyst showed intense reflections at $2\theta = 22.9, 23.5, 24.2, 33.0, 33.6$ and 34.0° . These reflections have been compared with JCPDS database and attributed to WO_3 crystallites (JCPDS# 01-071-1031), indicating that the experimental monolayer has been exceeded and large crystalline WO_3 are formed. The size of WO_3 crystallites is of 14 nm, as determined from the Scherrer equation using the reflection at 41.4° . This reflection line was chosen because it does not overlap with others reflections.

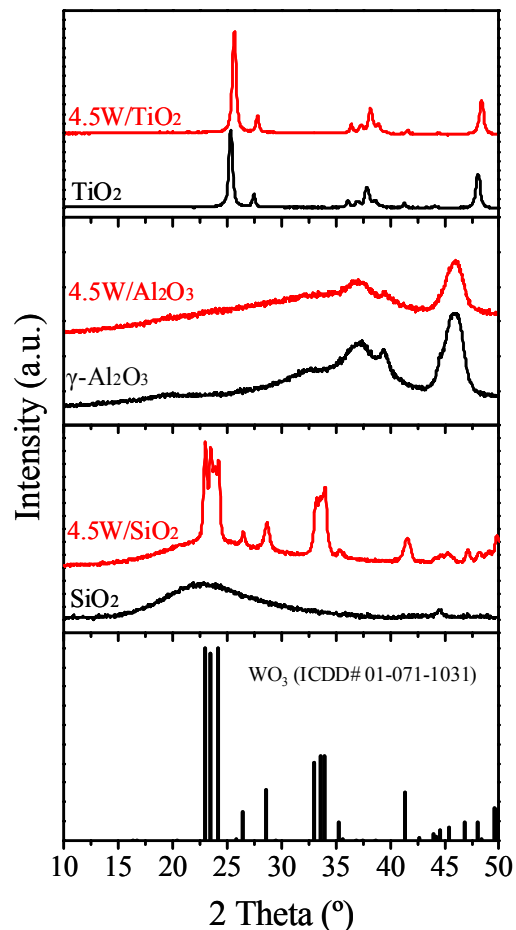


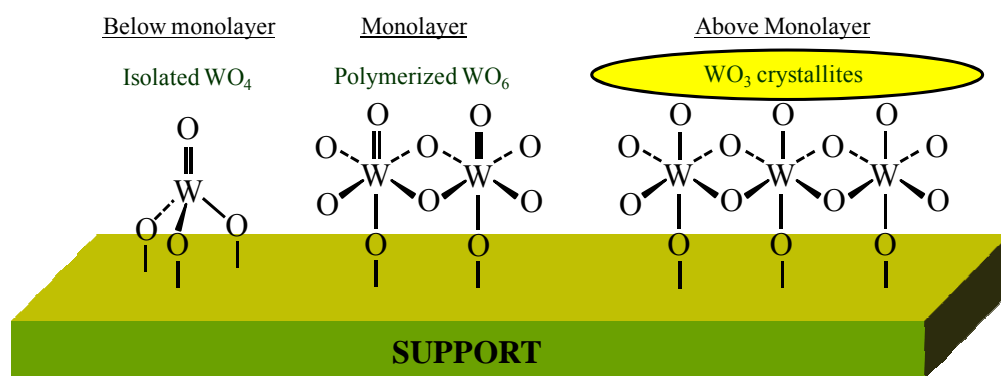
Figure 4.2. X-ray diffraction patterns of supported WO_x catalysts and supports

The molecular structures of supported tungsten oxide catalysts have been widely characterized by Raman spectroscopy in the literature. Table 4.2 summarizes the positions and assignment of the Raman bands for tungstate vibrations above 700 cm⁻¹ recorded under ambient condition. At low W coverage, isolated tetrahedrally coordinated WO₄ species are the majority species. These WO₄ species show a Raman band between 935 and 950 cm⁻¹, assigned to the symmetric stretching mode of the terminal W=O bond. By increasing the tungsten oxide loading, polymeric octahedrally

coordinated WO_6 species are formed, as a consequence the Raman band due to the $\text{W}=\text{O}$ bonds sharpens and shifts to $\sim 960\text{-}975\text{ cm}^{-1}$. If the monolayer is exceeded, WO_3 crystallites are formed, resulting in the appearance of two bands at ~ 715 and $\sim 802\text{ cm}^{-1}$, assigned to W-O-W stretching frequencies. The molecular structures of tungstate species in WO_x supported catalysts are shown in Scheme 4.1.

Table 4.2. Raman signal and assignments for tungstate species under ambient conditions [41, 50, 92-96]

W specie	Raman shift (cm^{-1})	Assignment
Isolated WO_4 (<i>tetrahedral</i>)	935-950	$\nu_s(\text{W}=\text{O})$
Polymerized WO_6 (<i>octahedral</i>)	960-975 880 (w)	$\nu_s(\text{W}=\text{O})$ $\nu_s(\text{O-W-O})$
WO_3 crystallites	~ 715 ~ 802	$\nu(\text{W-O-W})$



Scheme 4.1. Molecular structures of tungstate species in supported WO_x catalysts

The Raman spectra of the air-exposed supported WO_x catalysts between 550 and 1200 cm⁻¹ are shown in Figure 4.3. The Raman spectrum of TiO₂ shows two main bands at 637 and 796 cm⁻¹ within this region [49, 92, 97]. As expected, these bands are clearly observed in the spectrum of 4.5W/TiO₂. A peak at 969 cm⁻¹, assigned to the symmetric stretching mode of the terminal W=O bond of polymeric octahedrally coordinated WO₆ species, is observed in the spectra of 4.5W/TiO₂ and 4.5W/Al₂O₃. Additionally, a broad band at 880 cm⁻¹ attributed to symmetric stretch of O-W-O polymeric linkages is observed in the spectrum of 4.5W/Al₂O₃ [93]. The spectrum of 4.5W/SiO₂ shows two peaks at 806 and 714 cm⁻¹, which can be assigned to agglomerated WO₃ crystallites. These results are in good coincidence with the results obtained by XRD in that WO₃ crystallites are only observed in 4.5W/SiO₂, whereas two dimensional WO₄ or WO₆ species are stabilized in the other supports under study.

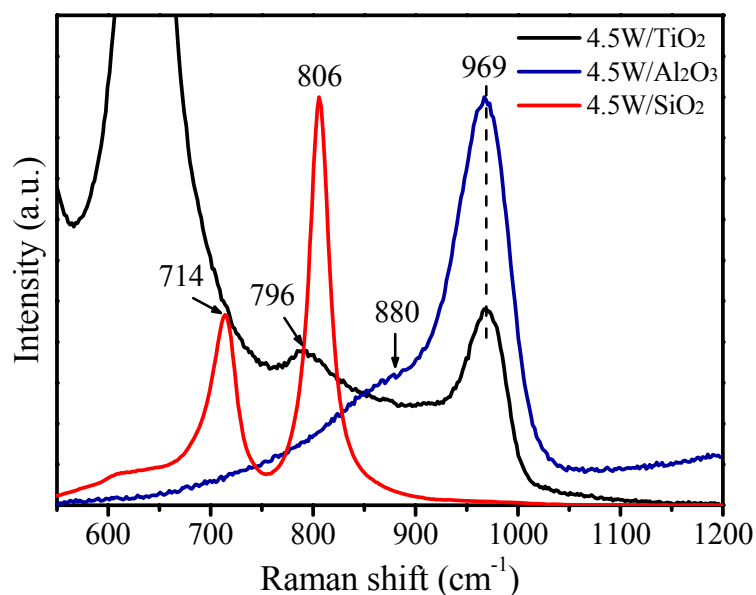


Figure 4.3. 550-1200 cm⁻¹ region of the Raman spectra of the 4.5W/TiO₂, 4.5W/Al₂O₃ and 4.5W/SiO₂

The X-ray photoelectron spectra of the supported catalysts and WO_3 bulk are shown on Figure 4.4. All spectra exhibit the characteristic doublet of the W 4f core-level region. The position of the maximum binding energy and the full width at middle height (FWMH) value of the W 4f_{7/2} peak for all catalysts are summarized in Table 4.3. The spectra of the supported WO_x catalysts are broader than that of WO_3 bulk, indicating that the tungsten ions are distributed over many nonequivalent sites of the support [98]. The binding energy of the W 4f_{7/2} peak is the same in all catalysts, indicating presence of only one state of tungsten, the W (VI), identified at 35.2 eV for WO_3 bulk and at 35.9-36.2 eV for WO_x supported catalysts. These binding energy values are assigned to W^{6+} species [99]. The higher binding energy of WO_3 bulk as compared to that of supported WO_x catalysts are observed before and it has been attributed to the interaction between W species and the support [98]. The difference between the binding energies of the WO_x supported catalysts could be an artifact, brought about by line broadening. The peak at 37.4 eV on the 4.5W/TiO₂ spectra is assigned to Ti 3p from the support.

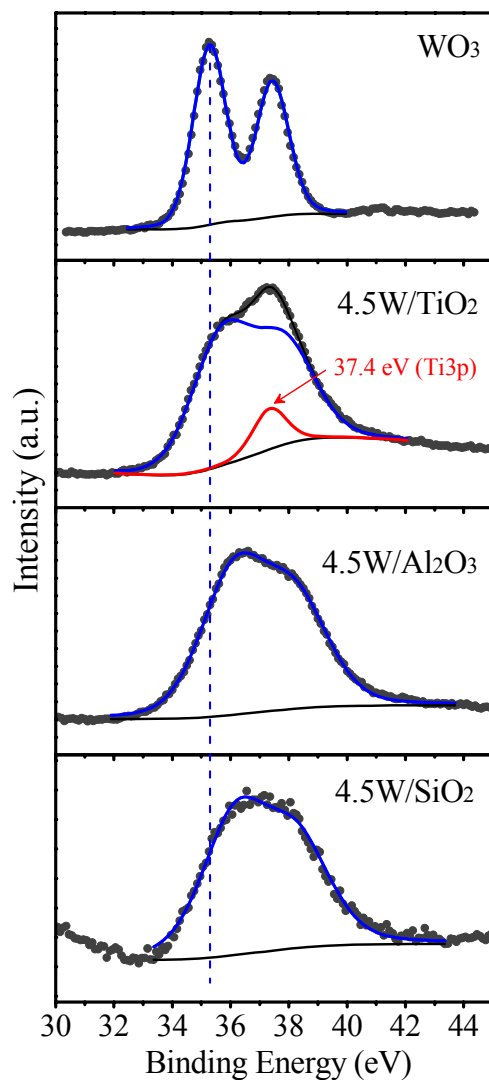


Figure 4.4. X-ray photoelectron spectra of the W 4f region for supported WO_x catalysts (W 4f peak in blue and Ti 3P peak in red)

The surface abundance of tungsten oxide has been measured by XPS as the atomic ratio between the W (W 4f peak) and the Ti (Ti 2p peak), Al (Al 2p peak) or Si (Si 2p peak), i.e. W_{at}/Ti_{at} , W_{at}/Al_{at} and W_{at}/Si_{at} , respectively. The values are collated in

Table 4.3 and compared with the nominal values. It is interesting to note that the surface content of W in 4.5W/TiO₂ is one order of magnitude higher than the nominal value, while the W/Al surface atomic ratio of 4.5W/Al₂O₃ is only ca. 2 times higher than nominal value. From these results, superficial tungsten enrichment for both catalysts can be deduced. The W species are present in larger amount on surface of TiO₂ than on γ -Al₂O₃. On the other hand, the W/Si surface atomic ratio is lower than the nominal value. This is due to formation of WO₃ nanoparticles (of ca. 14 nm as calculated by XRD) greater than the escape depth of excited electrons from W 4f transition (~2.6 nm) [26].

Table 4.3. W 4f_{7/2} binding energies, W/Ti, W/Al and W/Si atomic ratios measured in supported WO_x catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and nominal values

Catalyst	W 4f _{7/2}		W/Support atomic ratio	
	Binding energy (eV)	FWMH	XPS	ICP-OES
WO ₃	35.2	1.34	-	-
4.5W/TiO ₂	35.9	2.42	0.253	0.028
4.5W/Al ₂ O ₃	36.2	2.65	0.092	0.054
4.5W/SiO ₂	36.2	2.66	0.015	0.039

It has been reported that surface tungsten oxide species preferentially interact with the alumina surface hydroxyls instead than with the coordinately unsaturated Al³⁺ Lewis acid sites [93, 100, 101]. The location of the surface WO_x species on the oxide supports can be determined by monitoring the specific surface hydroxyls of the support that are being tritated [87]. The FTIR spectra of the supported catalysts and of the supports have been collected after evacuation at 573 K during 1 h and the spectra in the region of the O-H stretching modes are shown in Figure 4.5. Although the

position and shape of the $\nu(\text{O-H})$ bands of such surface hydroxyl-groups is informative on their coordination, these data not give straightforward information on their Brønsted acidity [102]. Nevertheless, it is possible to observe the evolution of the hydroxyl groups after WO_x deposition. The spectrum of the titania support shows two bands at 3717 and 3669 cm⁻¹, which are assigned to the stretching mode of OH terminal groups on Ti⁴⁺ centres and to bridging hydroxyls where the proton is expected to be weakly bonded, respectively [103, 104]. The 4.5W/TiO₂ catalyst shows only a small absorption in this region. This suggests that the WO_x species are attached to O-H groups on the surface of TiO₂. The absence of W-OH groups in the spectrum of 4.5W/TiO₂ accounts to the opacity of wolframyl species above 3000 cm⁻¹ when evacuated at high temperatures [105]. This observation can be taken as an evidence of the fully coverage of TiO₂ surface by WO_x species. γ -Al₂O₃ shows three bands within the OH region at 3727, 3675 and 3582 cm⁻¹. According to the literature [101, 106] the band at 3727 cm⁻¹ can be assigned to terminal OH of octahedrally coordinated Al ions. The bands at 3675 and 3582 cm⁻¹ are assigned to bridging and triply-bridging OH species, respectively. These bands are not observed in the spectrum of 4.5W/Al₂O₃ indicating that the surface hydroxyls on γ -Al₂O₃ are being consumed by the incorporation of WO_x. The spectra of both of γ -Al₂O₃ and 4.5W/Al₂O₃ show a broad band centred at about 3597 cm⁻¹, which can be assigned to chemisorbed water that is not completely desorbed after treatment at 573 K [87, 101]. The results suggest that titration of the reactive hydroxyls of the supports is the primary anchoring mechanism of surface metal oxide species in 4.5W/TiO₂ and 4.5W/Al₂O₃ [87]. Unlike titania and alumina supports, the OH region of the SiO₂ spectrum barely changes after tungsten oxide deposition. Both SiO₂ and 4.5W/SiO₂ spectra show a sharp peak at 3740 cm⁻¹ and it is due to freely vibrating hydroxyl groups on isolated non-interacting silanol groups, while the band at 3678 cm⁻¹ is attributed to hydroxyl groups which are sufficiently close to develop hydrogen bonds [107-110]. The low interaction between WO_x species and Si-OH groups can be attributed to the low reactivity and high acidic

character of its surface hydroxyls [89]. A consequence of this low interaction is a poor dispersion of tungsten species on silica.

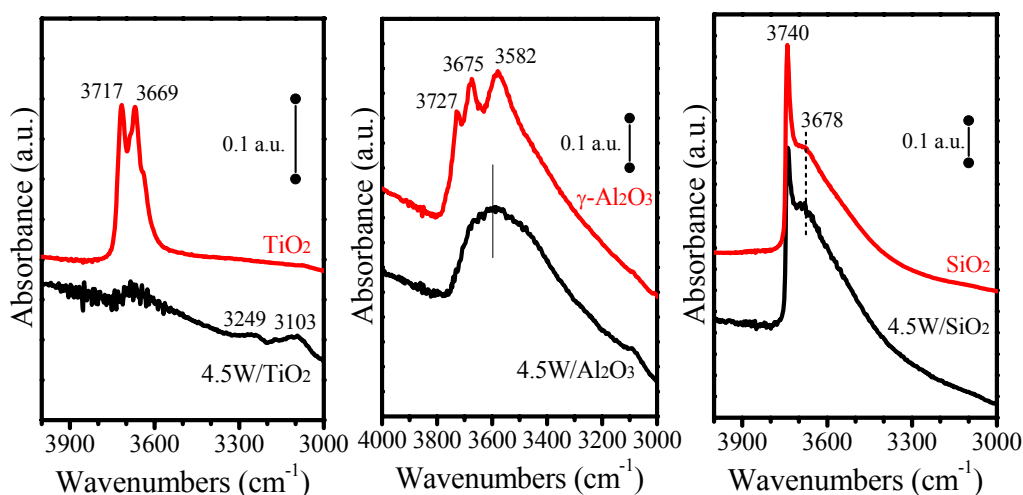


Figure 4.5. FTIR spectra of the surface hydroxyl groups of supported WO_x catalysts and supports activated at 673 K

4.3.2. Identification and quantification of the acid sites on WO_x supported catalysts

The temperature programmed desorption of ammonia (TPD- NH_3) profiles provide a valuable information about the amount and strength of the acid sites on the catalyst surface. It is well known that a low/high NH_3 desorption temperatures correspond to weak/strong acid sites. Three types of acid sites are defined as a function of the desorption temperature of ammonia: weak (298-473 K), intermediate (473-673 K) and strong (> 673 K) [111]. The TPD- NH_3 profiles of supported tungsten catalysts and of the supports are shown in Figure 4.6. It can be observed how the ammonia desorption profile depends on the nature of the support. Thus, the NH_3

desorption profile of TiO₂ shows a broad envelope with two maxima at 450 and 575 K ascribed to ammonia adsorbed on acid sites of weak and medium strength, respectively. Deposition of WO_x on TiO₂ does not affect to the temperature ammonia desorption peaks, but it causes a severe decrease in the intensity of those peaks. A similar trend can be observed for the NH₃ desorption profiles of γ -Al₂O₃ and 4.5W/Al₂O₃. Alumina support shows three ammonia desorption peaks at 450, 573 and 847 K, that are assigned to weak, intermediate and strong acid sites, respectively. The ammonia desorption profile for 4.5W/Al₂O₃ is analogous to the NH₃ desorption profile of γ -Al₂O₃, but again, the intensity of the peaks decreased, as it can be observed in Figure 4.6. On the other hand, ammonia desorption is negligible for SiO₂ support, while for 4.5W/SiO₂ solid very weak ammonia desorption peaks at 475, 640 and 740 K were found. Ammonia desorption was also studied on bulk WO₃; only a broad desorption peak was observed at 637 K and attributed to acid sites with intermediate strength.

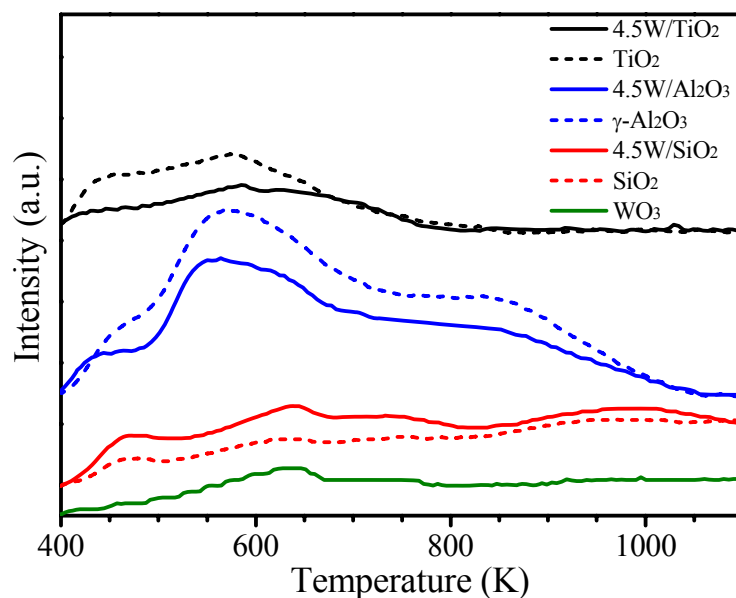


Figure 4.6. TPD-NH₃ profiles of supported WO_x catalysts, supports and WO₃ bulk

The total number of acid sites is estimated by the amount of desorbed ammonia (mmol NH₃) that is quantified by the area below the TPD-NH₃ curves. The results are summarized in Table 4.4. The deposition of WO_x results in a decrease of the gravimetric density of acid sites on TiO₂ and γ -Al₂O₃. This observation indicates that the acid sites associated to TiO₂ and γ -Al₂O₃ supports disappear as a result of WO_x covering. On the contrary, the density of acid sites of SiO₂ is not affected by tungsten deposition.

Table 4.4. Density of acid sites of supported WO_x catalysts, supports and WO₃ bulk

Catalyst	Desorbed NH ₃ (mmol g _{cat} ⁻¹)	Desorbed NH ₃ (mmol m ⁻²)	Desorbed NH ₃ (at.NH ₃ at.W ⁻¹)
TiO ₂	1.63	0.031	-
4.5W/TiO ₂	0.95	0.018	2.49
γ -Al ₂ O ₃	5.09	0.035	-
4.5W/Al ₂ O ₃	3.68	0.030	4.04
SiO ₂	0.19	0.003	-
4.5W/SiO ₂	0.40	0.004	0.59
WO ₃	0.46	0.115	-

The infrared spectroscopy of pyridine adsorbed on supported solids is a powerful tool to identify the nature of the acid sites. The wavelength region between 1400 and 1700 cm⁻¹ of the IR spectrum of adsorbed pyridine contains the

characteristic bands of the different vibrational modes of pyridine. The 8a and 19b modes are the most sensitive bands of pyridine, and they are used to evaluate the strength and nature of the acid sites with IR studies. The bands due to the 8a vibrational mode of adsorbed pyridine on Lewis acid sites with intermediate strength appear between 1610 and 1614 cm⁻¹ [105, 112], whereas the bands at wavenumbers lower than 1610 cm⁻¹ are attributed to weaker acid sites. These bands shift strongly to wavenumbers > 1630 cm⁻¹ (and also change of shape) when pyridine is protonated to form the pyridinium cation. This allows to distinguish coordinated from protonated pyridine easily [102]. The infrared spectra of pyridine adsorption at room temperature (298 K) on 4.5W/TiO₂, 4.5W/Al₂O₃ and 4.5W/SiO₂ and on the supports are shown in Figure 4.7. The positions of the 19b and 8a bands are summarized in Table 4.5.

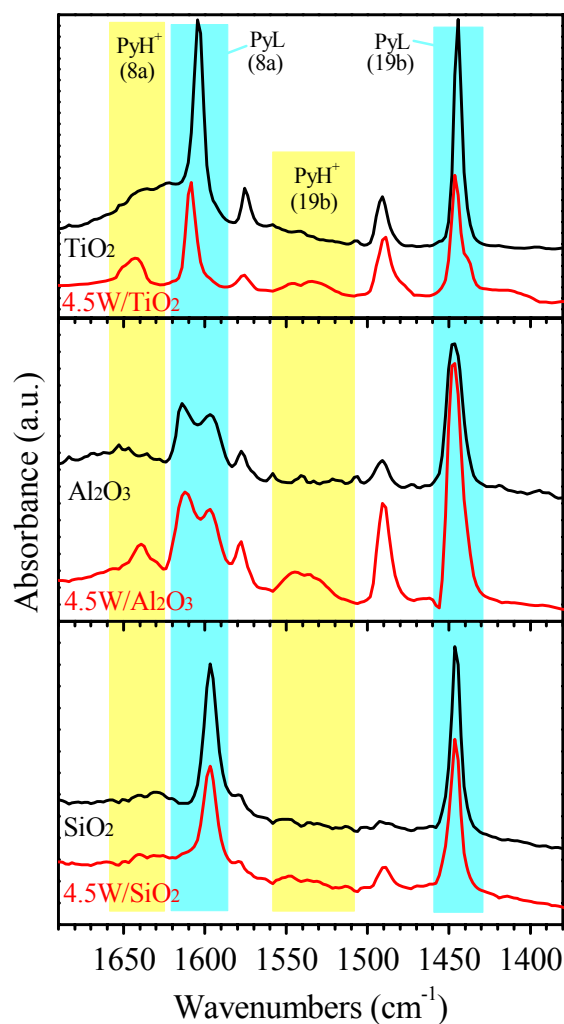


Figure 4.7. Infrared spectra of supported WO_x solids after pyridine adsorption and subsequent desorption at 298 K. PyL: band due to pyridine adsorption on Lewis acid sites; PyH^+ : band due to pyridine adsorption on Brønsted acid sites

The spectrum of bare TiO_2 shows bands at 1604 and 1450 cm^{-1} ascribed to the 8a and 19b vibration modes of pyridine. It also shows two further bands at 1575 and 1491 cm^{-1} ascribed to pyridine chemisorbed on the Lewis acid sites of the support. In

the spectrum of 4.5W/TiO₂ the 8a vibrational band shifts from to 1610 cm⁻¹, indicating that tungsten oxide generates stronger Lewis acid sites. γ -Al₂O₃ and 4.5W/Al₂O₃ catalysts show two bands in the pyridine adsorbed spectra at 1597 and 1612-1614 cm⁻¹, which are ascribed to weak and intermediate Lewis acid sites, respectively. Spectra of pyridine adsorbed on SiO₂ and 4.5W/SiO₂ catalysts show a single band at 1597 cm⁻¹ indicating that the Lewis acid sites are weak on both SiO₂ and 4.5W/SiO₂. The strength of Lewis acid sites does not appear to be modified by the deposition of WO_x species on the surface of the supports.

Table 4.5. Positions (cm⁻¹) of the main FTIR bands arising after the adsorption of pyridine on all samples

Catalyst	[PyL]		[PyH ⁺]	
	19b	8a	19b	8a
TiO ₂	1444	1604	-	-
4.5W/TiO ₂	1446	1610	1535	1641
γ -Al ₂ O ₃	1446	1597, 1614	-	-
4.5W/Al ₂ O ₃	1446	1597, 1612	1538	1639
SiO ₂	1446	1597	-	-
4.5W/SiO ₂	1446	1597	-	-

Bands ascribed to protonated pyridine are only observed for 4.5W/TiO₂ and 4.5W/Al₂O₃. The lack of Brønsted acid sites on 4.5W/SiO₂ can be due to its poor dispersion and its tendency to form oxygen-deficient species (e.g. WO_{2.9}), which cannot stabilize reactive O-H groups because hydroxyl recombination leads to the desorption of H₂O [113].

It is possible to compare the relative strengths of the acid sites by monitoring the evolution of the intensity of the IR bands with temperature [114]. Figure 4.8 shows

the FTIR spectra of pyridine adsorbed on 4.5W/TiO₂, 4.5W/Al₂O₃ and 4.5W/SiO₂ recorded after evacuation at temperatures between 298 and 573 K. The intensity of all IR bands decreases with the increasing evacuation temperature. Pyridine desorption pattern depends on the evacuation temperature and the nature of the catalysts. For 4.5W/TiO₂ sample the thermal treatment leads to a progressive decrease of the intensity of all bands, being that more pronounced for the protonated pyridine bands. The band at 1597 cm⁻¹ in the spectrum of 4.5W/Al₂O₃ disappears after evacuation at 373 K, indicating that this band accounts to pyridine adsorption on weak Lewis acid sites. On the other hand, the thermal treatment of 4.5W/SiO₂ at temperatures above 373 K leads to a marked decrease of the intensity of the band at 1597 cm⁻¹ along with the appearance of a weak band at 1612 cm⁻¹. This band at 1612 cm⁻¹ can be ascribed to stronger Lewis acid sites on tungsten oxide surface which overlap with the band at 1597 cm⁻¹ due to pyridine adsorption band on weak acid sites of SiO₂ support.

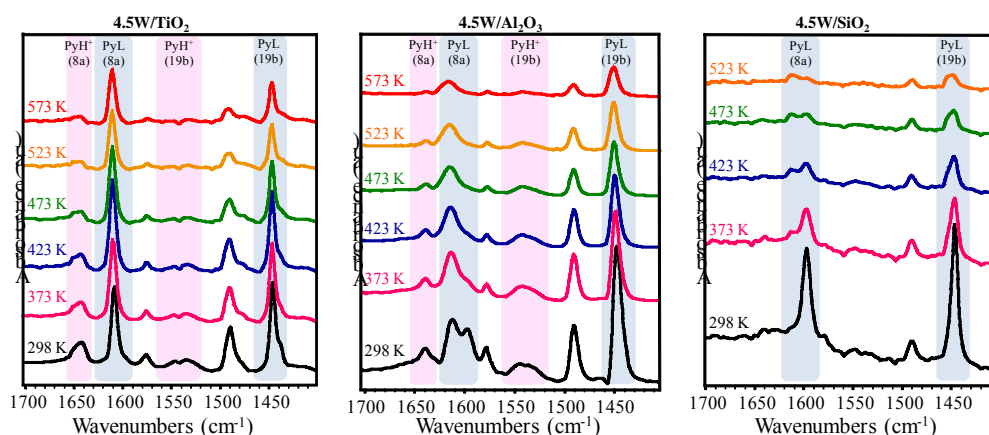


Figure 4.8. Evolution of the FTIR spectra of pyridine adsorbed at 298 K on 4.5W/TiO₂, 4.5W/Al₂O₃ and 4.5W/SiO₂ and evacuation at increasing temperatures

Figure 4.9 shows the relative area (A_L) of the band at 1444 cm⁻¹ after pyridine adsorption (298 K) and subsequent evacuation at increasing temperatures (373-573 K)

with respect to the area of the band at 298 K (A_{L0}). This ratio (A_L/A_{L0}) accounts the amount of pyridine that remains adsorbed on Lewis acid sites after desorption at a given temperature, and it can be taken as a rough estimation of the strength of the Lewis acid sites on the different catalysts. It was found that, irrespective of the desorption temperature, the 4.5W/TiO₂ catalyst exhibits stronger Lewis acid sites than 4.5W/Al₂O₃ and 4.5W/SiO₂. The weaker Lewis acid sites are presents on 4.5W/SiO₂ catalyst, which after evacuation at 523 K almost do not retain pyridine adsorbed on the surface. It was found that the strength of the Lewis acid sites decreases in the order 4.5W/TiO₂ > 4.5W/Al₂O₃ > 4.5W/SiO₂.

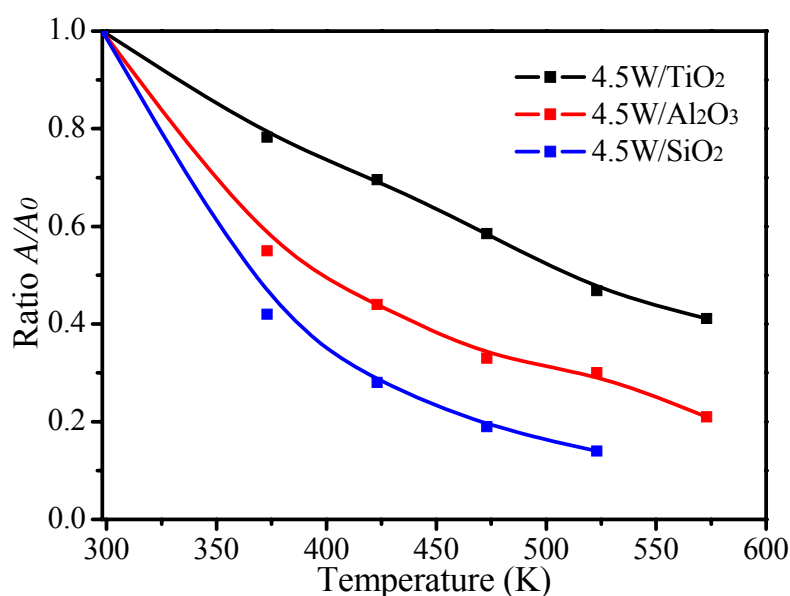


Figure 4.9. Evolution of Lewis acidity estimated by the relative area of the IR band at 1444 cm⁻¹ after pyridine adsorption (298 K) and subsequent evacuation at 373-573 K with respect to that at 298 K (A_L/A_{L0})

The strength of the Brønsted acid sites has been evaluated by the evolution of the relative area of the band at 1639-1641 cm⁻¹ (A_B) after pyridine adsorption (298 K)

after evacuation at higher temperatures with respect to that at 298 K (A_{B0}). As shown in Figure 4.10, the catalyst 4.5W/ Al_2O_3 presents slightly stronger Brønsted acid sites than 4.5W/ TiO_2 catalyst. It should be recalled that 4.5W/ SiO_2 exhibits no Brønsted acid sites.

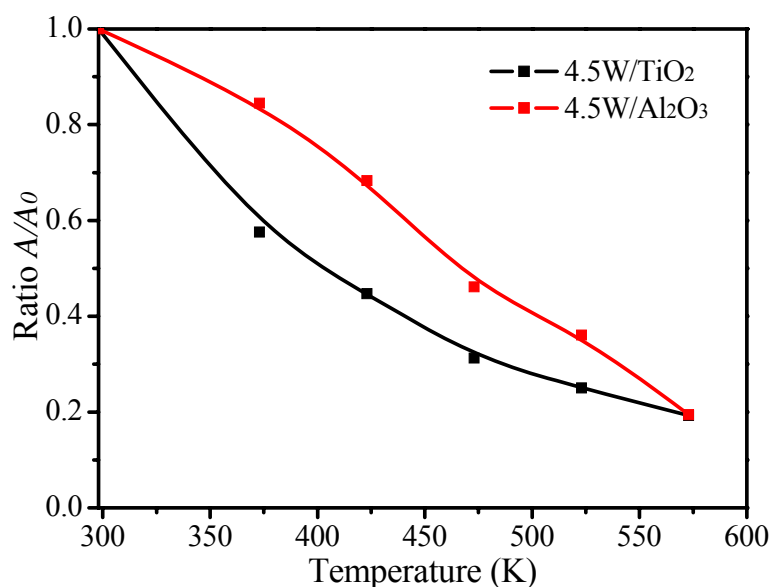


Figure 4.10. Evolution of Brønsted acidity estimated by the relative area of the IR band at 1639-1641 cm^{-1} after pyridine adsorption (298 K) and subsequent evacuation at 373-573 K with respect to that at 298 K (A_B/A_{B0})

The A_L/A_{L0} and A_B/A_{B0} values at 573 K could be used to compare the strength of the Lewis acid sites and of the Brønsted acid sites of a given catalysts. For 4.5W/ TiO_2 the A_L/A_{L0} and A_B/A_{B0} ratios are ~ 0.4 and ~ 0.2 , respectively, after treatment at 573 K. This indicates that pyridine adsorbed stronger on Lewis acid sites than on Brønsted acid sites for 4.5W/ TiO_2 catalysts. Both ratios A_L/A_{L0} and A_B/A_{B0} are ~ 0.2 for 4.5W/ Al_2O_3 , suggesting that the strength of Lewis and Brønsted acid sites on 4.5W/ Al_2O_3 are similar.

4.3.3. Performance for the methanol dehydration reaction

The performance of all catalysts for the methanol dehydration reaction in a continuous fixed bed reactor during 14 hours has been tested. The catalytic bed was prepared by diluting the catalyst (0.5 g, 0.25-0.30 mm) with SiC (2.0 g, 0.25-0.30 mm) to avoid the formation of temperature gradients during the reaction. The reaction was performed at atmospheric pressure with N₂ as carrier gas (6.0 vol. % methanol; 5100 cm³ h⁻¹ g_{cat}⁻¹ total space velocity).

Figure 4.11 and Figure 4.12 show the rate of methanol conversion per gram of catalyst and the selectivity to DME versus time-on-stream, respectively. TiO₂ and 4.5W/TiO₂ catalytic activities were measured at 573 K. Titania exhibits low CH₃OH conversion rates of 0.28 mmol h⁻¹ g_{cat}⁻¹, and relatively high selectivity to dimethyl ether of 84 %. Methane has been the only by-product detected during the reaction. The catalytic activity was found stable with time-on-stream during whole test. The addition of tungsten oxide leads to a noticeable increase of the initial CH₃OH conversion rate up to ~1.50 mmol h⁻¹ g_{cat}⁻¹ without changes in the DME and methane selectivity (84 and 16 %, respectively). Nevertheless, 4.5W/TiO₂ becomes deactivated in the course of reaction, reaching a steady-state methanol conversion rate of 0.97 mmol h⁻¹ g_{cat}⁻¹ after 10 h on-stream. The selectivity to DME followed the same trend, decreasing to ~77 % at the steady-state. The main subproduct was methane (20 %), although low molecular weight hydrocarbons like ethylene (C₂H₄), propane (C₃H₈) and propylene (C₃H₆) were also detected.

SiO₂ and 4.5W/SiO₂ catalysts were tested at 598 K. The methanol conversion rate for silica was 0.25 mmol h⁻¹ g_{cat}⁻¹ at initial reaction time, and it remains stable during the reaction. Only DME and CH₄ were produced, and the selectivity to DME decreases from 92 % at zero reaction time to 86 % after 10 hours-on-stream. 4.5W/SiO₂ showed higher methanol conversion rates and selectivity to DME than

SiO₂. At the beginning of the reaction, $t=0$, the CH₃OH conversion rate was 1.46 mmol h⁻¹ g_{cat}⁻¹, however this value decreased to 0.73 mmol h⁻¹ g_{cat}⁻¹ at steady-state. The selectivity to dimethyl ether remains stable between 96 and 94 % value during the entire test.

As expected, γ -Al₂O₃ and 4.5W/Al₂O₃ turned out as the more active catalysts in the series, so their performance for the methanol dehydration reaction was measure at 473 K. γ -Al₂O₃ shows very high methanol conversion rates of 1.24-1.44 mmol h⁻¹ g_{cat}⁻¹ during the reaction, and the only product detected was dimethyl ether. The deposition of WO_x species on alumina resulted in a marked decrease of CH₃OH conversion rate maintaining the total selectivity to DME. Moreover, 4.5W/Al₂O₃ catalyst becomes slightly deactivated during the reaction, the methanol conversion rate values decreased from 0.70 to 0.65 mmol h⁻¹ g_{cat}⁻¹.

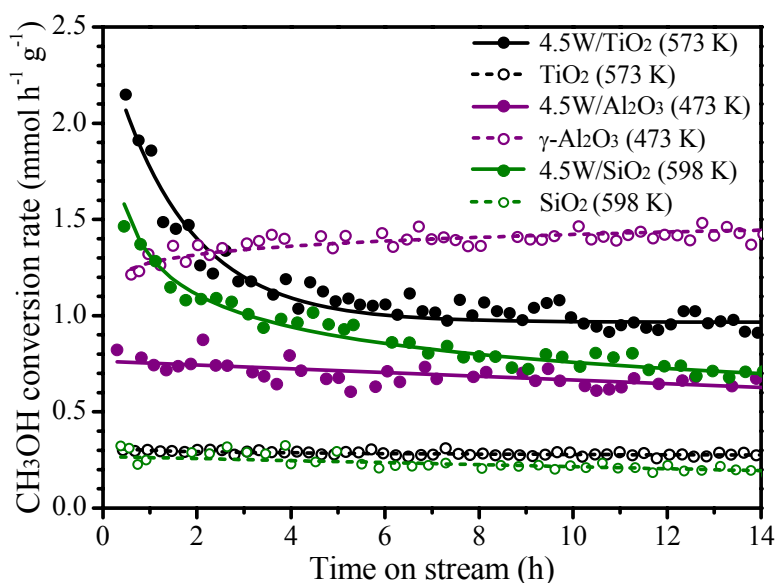


Figure 4.11. Rate of methanol conversion with supported WO_x catalysts and supports (6.0 % methanol; 5100 cm³ h⁻¹ g_{cat}⁻¹ total space velocity)

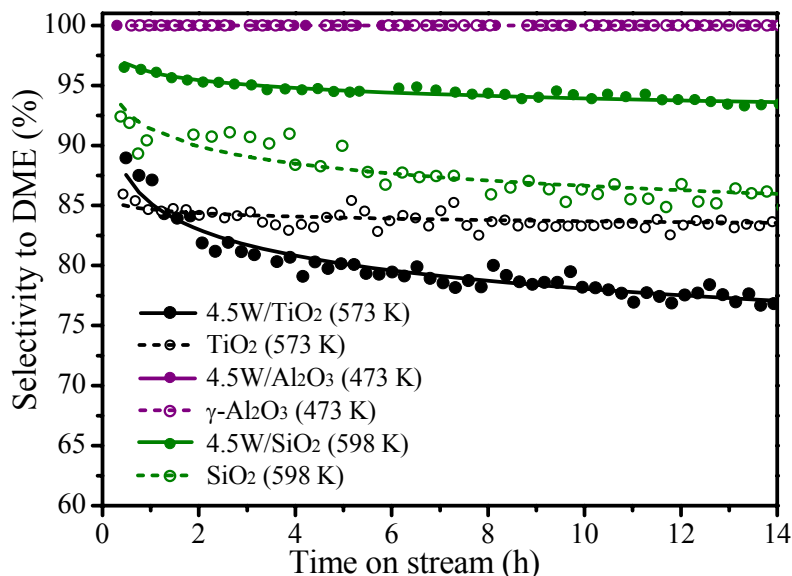


Figure 4.12. Selectivity to DME of supported WO_x catalysts and supports (6.0 % methanol; 5100 cm³ h⁻¹ g_{cat}⁻¹ total space velocity)

Table 4.6 summarizes the results obtained during the methanol dehydration tests at the steady-state. γ-Al₂O₃ presents the highest yield to dimethyl ether and the highest reaction rate. The tungsten containing catalysts exhibit similar DME yields irrespectively of the oxide support. Since methanol dehydration occurs on surface acid sites, the turnover frequencies (TOF) value were calculated by using the number of active sites as determined from the NH₃ temperature programmed desorption experiments (Table 4.4). The higher TOF values measured for 4.5W/TiO₂ and 4.5W/SiO₂ reflects a superior intrinsic activity of the acid sites in 4.5W/TiO₂ and 4.5W/SiO₂ as compared to the supports. However, the acid sites on γ-Al₂O₃ showed higher intrinsic activities than the acid sites on 4.5W/Al₂O₃. Remarkably, the acid sites on γ-Al₂O₃ and 4.5W/Al₂O₃ have lower intrinsic activities than the acid sites on the rest of the catalysts.

Table 4.6. Conversion, selectivity, DME yield and TOF values of all catalysts in the methanol dehydration reaction after 14 h on-stream (6.0 vol.% methanol; 5100 cm³ h⁻¹ g_{cat}⁻¹ total space velocity)

Catalyst	T (K)	Conversion (%)	Selectivity (%)		DME yield (%)	TOF (h ⁻¹)
			DME	CH ₄		
TiO ₂	573	4	84	16	3	0.18
4.5W/TiO ₂	573	13	77	20	10	1.01
γ-Al ₂ O ₃	473	26	100	0	26	0.28
4.5W/Al ₂ O ₃	473	10	100	0	10	0.17
SiO ₂	598	3	86	14	3	1.00
4.5W/SiO ₂	598	10	94	6	9	1.75

4.5W/TiO₂ and 4.5W/SiO₂ catalysts recovered after the catalytic test, have been characterized by Raman spectroscopy in order to unveil the deactivation causes. The region of the spectra between 550 and 1700 cm⁻¹ are shown in Figure 4.13. Intense peaks were observed in the spectra of both catalysts at 1338 and 1597 cm⁻¹, which are referred in the literature as G- and D-band, respectively, and they are assigned to the presence of carbonaceous deposits or coke and [115, 116]. The coke formation is a consequence of consecutive reactions between light olefin and Brønsted and acid sites on the catalyst [38-40]. The other spent catalysts cannot be studied by Raman spectroscopy because of fluorescence problems. The early stage of coke formation seems to be particularly difficult to study by Raman spectroscopy because the initial carbonaceous contaminants induce extremely strong fluorescence [116-118].

A thoroughly inspection of the Raman spectra of fresh and spent 4.5W/TiO₂ reveals a shift if the band ascribed to the W=O stretching vibration from 969 to 1009 cm⁻¹, indicating a dehydration of WO_x species during the catalytic tests. It has been

reported that the removal of H₂O from the surface of supported tungsten catalysts decreases the degree of disorder and affects the symmetry of W=O bonds, shifting the band ascribed to WO_x surface species to higher frequencies [119]. On the contrary, the bands due to crystalline WO₃ are not perturbed by the dehydration processes, as deduces from spectra of the fresh and the spent 4.5W/SiO₂ catalysts.

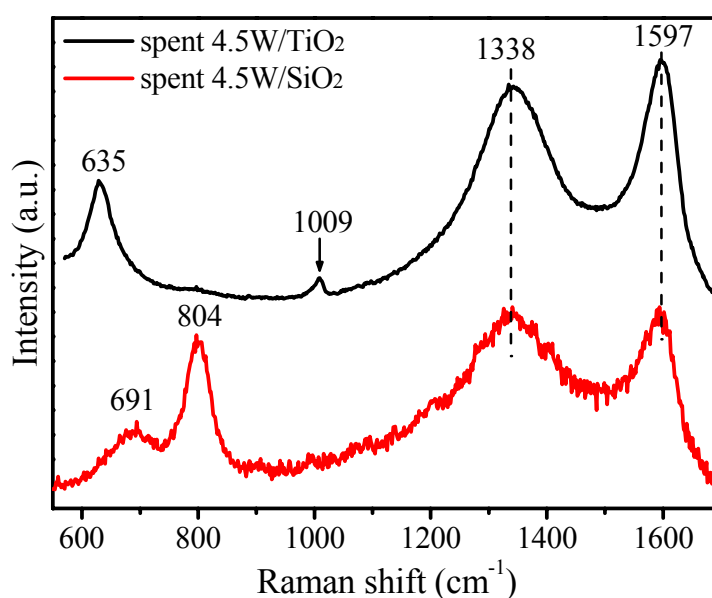


Figure 4.13. Raman spectra in 550-1700 cm⁻¹ region for 4.5W/TiO₂ and 4.5W/SiO₂ spent catalysts

4.4. Discussion of the results

The results shown reveal that tungsten oxide is highly dispersed on TiO₂ and γ -Al₂O₃ supports. This behavior may be related to the high electronegativity of these supports. In these catalysts, tungsten oxide is present as surface octahedrally coordinated polytungstates species. The formation of those polymerized tungsten

species is responsible of the development of Brønsted acid sites which are not observed on the bare support, which only exhibit Lewis acid sites. However, the appearance of Brønsted acid sites does not lead to a higher amount of acid sites as compared to the support. This indicates that the acid sites of TiO_2 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ are blocked by WO_x species, which present lower density of surface acid sites per gram, leading to less acid sites in the final catalyst. On the other hand, 4.5W/ SiO_2 shows a poor WO_3 dispersion and the formation of large crystallites of WO_3 . The low interaction between WO_x species and SiO_2 is demonstrated by the observation of free $-\text{OH}$ species from the support in the FTIR experiments. The gravimetric density of acid sites of SiO_2 is not affected by tungsten deposition. WO_3 crystallites on 4.5W/ SiO_2 catalyst do not bring about the formation of Brønsted acid sites, suggesting that the polymeric tungsten species are the only ones responsible of these acid sites.

The catalytic activity (per gram of catalyst) of 4.5W/ TiO_2 for the methanol dehydration reaction at 573 K is higher than that of TiO_2 , despite the number of acid sites on the former is considerably lower. This could be explained by taking into account the different acidic nature of the acid sites on TiO_2 and 4.5W/ TiO_2 catalysts. Tungsten containing catalyst exhibits strong Brønsted acid sites which account for the higher methanol conversion rates at any time-on-stream compared with TiO_2 . These strong acid sites, however, are responsible for the lower selectivity to dimethyl ether and to the deactivation phenomena observed during the methanol dehydration.

The addition of tungsten oxide to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ results in the appearance of Brønsted acid sites on the surface but does not modify the strength of the Lewis acid sites. The higher activity of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ for methanol dehydration cannot be attributed to the higher strength of the acid sites, but to a higher number of such acid sites. WO_x addition on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ causes a decrease in the number of acid sites of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and as a consequence to a lower methanol conversion rate of 4.5W/ Al_2O_3 . Both $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and 4.5W/ Al_2O_3 catalyst are stable and 100 % selective to DME at any reaction time at 473 K.

SiO₂ and 4.5W/SiO₂ are the less active catalysts in the series, therefore, they were tested at 598 K. At this temperature, SiO₂ showed a very poor activity in methanol conversion, while 4.5W/SiO₂ are catalytically active. Despite of the low acidity strength of 4.5W/SiO₂, the catalyst become deactivated during the reaction, probably, it may be related to the high reaction temperature used which favors the coke formation on the surface of the catalyst. Nevertheless, the selectivity to dimethyl ether is kept at 94-96 %.

4.5. Conclusions

- WO_x species are well dispersed on TiO₂ and γ -Al₂O₃ where only octahedrally coordinated polytungstated species are found. On the other hand, large WO₃ crystallites are formed on SiO₂ surface.
- A correlation between the appearance of Brønsted acid sites and octahedrally coordinated polytungstated species has been observed.
- The catalytic performance in the methanol dehydration reaction of γ -Al₂O₃ is the highest of the series. It could be attributed to the highest amount of acid sites with medium-high strength.

5

Loading effects in WO_x/TiO_2 catalysts for methanol dehydration to dimethyl ether

5. LOADING EFFECTS IN WO_x/TiO₂	123
CATALYSTS FOR METHANOL	
DEHYDRATION TO DIMETHYL ETHER	
5.1. Introduction	123
5.2. Preparation of catalysts	125
5.3. Results	126
<i>5.3.1. Characterization of WO_x species</i>	<i>126</i>
<i>5.3.2. Identification and quantification of the acid sites on WO_x/TiO₂ catalysts</i>	<i>134</i>
<i>5.3.3. Performance for the methanol dehydration reaction</i>	<i>143</i>
5.4. Discussion of the results	146
5.5. Conclusions	148

5. LOADING EFFECTS IN WO_x/TiO₂ CATALYSTS FOR METHANOL DEHYDRATION TO DIMETHYL ETHER

5.1. Introduction

Besides the effect of the support, the preparation conditions, especially the loading amount of tungsten oxide as well as the calcination temperature and time, also have a strong impact on the nature of the interaction between WO_x species and support. Therefore, even for the same support, tungsten oxide might have a variety of surface structures. As a consequence, the nature of the WO_x species in a give support may vary with the WO_x loading, and as a consequence the catalytic performance may be altered.

Several studies have assessed the dispersion of tungsten oxides in different support oxides; the most relevant data extracted from literature are summarized in Table 5.1. Most of the oxides used as support are suitable for obtaining high WO_x dispersion for loading between 4.0 - 4.5 at.W nm⁻². In addition, it has been evidenced that the states of the WO_x species formed in the catalyst depend on the loading of tungsten oxide; for low loadings (well below the loading corresponding to monolayer formation), only highly dispersed monomeric WO_x species (tetrahedral coordination) were found. With the increase of tungsten loading, tungsten oxide polymerizes to form distorted octahedrally coordinated polymeric species on the catalyst surface. When the loading exceeds the dispersion capacity of the support, crystallites of WO₃ are formed [41, 49, 54].

Table 5.1. Summary of monolayer surface density of supported WO₃ catalysts from literature [41, 48, 49, 51, 52, 87, 113, 120]

Support	Monolayer surface density (at.W nm ⁻²)
Al ₂ O ₃	4.0 – 4.5
TiO ₂	4.2 – 4.5
SiO ₂	0.1 – 0.5
CeO ₂	4.8
ZrO ₂	4.0 – 4.5, 7.0
Nb ₂ O ₅	3.0 – 4.5

Macht *et al.* [113] found that catalysts with intermediate WO_x surface densities exhibit the highest turnover rates (per W atom) for 2-butanol dehydration, and the highest concentration of H^{δ+}(WO_x)_n^{δ-} species acting as Brønsted acid sites. These species form *via* reduction and protonation of dispersed isopolytungstate species. At low W surface densities, monomeric WO_x species cannot become reduced to form these acid sites. Extended crystalline WO_x structures prevail at high WO_x surface densities. They render low density of Brønsted acid sites (per W atom) because of their poor dispersion and their tendency to form oxygen-deficient domains, which cannot stabilize Brønsted acid sites.

Catalysts with different W loadings have been prepared in order to understand the catalytic activity of different surface WO_x species in the methanol dehydration reaction. TiO₂ was chosen as the support because (1) its high ability to disperse WO_x and (2) its low contribution to the catalytic reaction as shown in Chapter 4, which

allows to study the intrinsic activity of WO_x surface species excluding support contributions. This chapter deals with the identification of surface WO_x molecular structures and acid properties of TiO₂ supported WO_x catalysts as a function of W loading (at.W nm⁻²). Specifically, the investigations were undertaken to identify the nature of the WO_x catalytic active sites for methanol dehydration reaction to dimethyl ether.

5.2. Preparation of catalysts

A series of supported tungsten oxide based catalysts were prepared by incipient wetness impregnation of TiO₂ as already described in Chapter 4. The solids were dried at 393 K overnight, and calcined at 773 K in ambient air for 4 h. The catalysts are referred to as *x*W/TiO₂, where *x* represents the tungsten surface density (at.W nm⁻²). Table 5.2 summarizes the chemical composition and BET surface areas of the prepared catalysts. A good agreement is found between nominal and determinate by ICP-OES tungsten contents. BET surface areas for TiO₂ and *x*W/TiO₂ catalysts are almost identical, except for the sample with the highest WO_x loading, 9.0W/TiO₂, in which the area decreases about 14 %.

Table 5.2. Chemical composition and BET surface areas of $x\text{W}/\text{TiO}_2$ catalysts

Catalyst	Nominal WO_3 content (wt.%)	ICP-OES WO_3 content (wt.%)	Surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
TiO_2	0.0	0.0	53
0.2W/ TiO_2	0.4	0.4	50
0.5W/ TiO_2	0.8	0.8	50
0.9W/ TiO_2	1.6	1.5	49
2.3W/ TiO_2	3.8	3.9	49
4.5W/ TiO_2	7.4	7.6	52
9.0W/ TiO_2	13.7	13.9	46

5.3. Results

5.3.1. Characterization of WO_x species

Figure 5.1 depicts the X-ray diffraction patterns ($2\theta = 10\text{--}50^\circ$) of all $x\text{W}/\text{TiO}_2$ catalysts. Characteristic peaks of the anatase ($2\theta = 25.3^\circ, 36.9^\circ, 37.8^\circ, 38.5^\circ$ and 48.1° ; JCPDS# 00-001-0562) and rutile phases ($2\theta = 27.4^\circ, 36.1^\circ$ and 41.3° ; JCPDS# 00-001-1292) are clearly in all diffractograms. Diffraction peaks of the crystalline WO_3 are not observed in the diffractograms of the samples with surface densities below 4.5 at.W nm^{-2} , indicating that well-dispersed WO_x species (monotungstates and polytungstates, undetectable by XRD) are formed, in agreement with data reported in literature [54, 121]. However, diffraction peaks assigned to WO_3 crystallites (main reflections at $2\theta = 22.9^\circ, 23.5^\circ, 24.2^\circ, 33.0^\circ, 33.6^\circ$ and 34.0° ; JCPDS# 01-071-1031) are observed in the diffractogram of 9.0W/ TiO_2 . The XRD data show that the

monolayer coverage is exceeded in the catalyst containing 9.0 at.W nm^{-2} , where WO_3 nanoparticles are formed [48, 51].

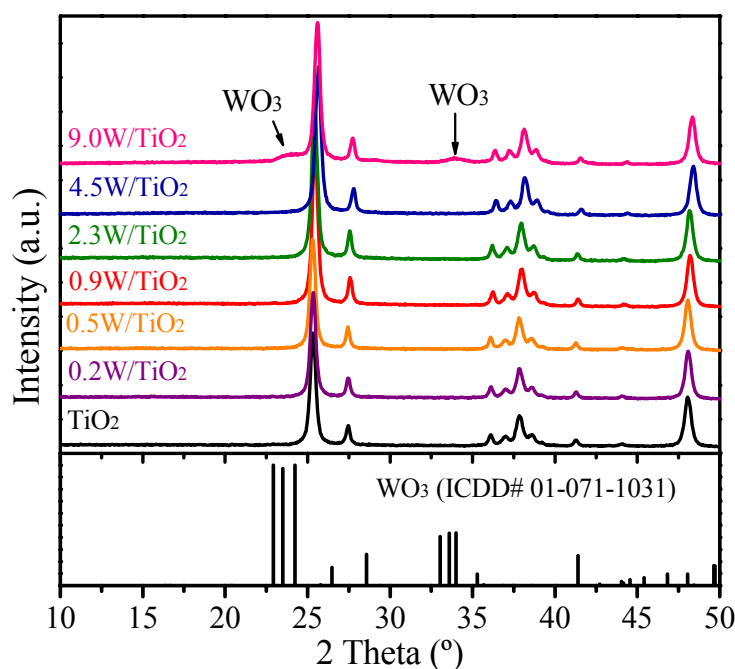


Figure 5.1. Diffractograms of xW/TiO_2 catalysts and TiO_2 support

Raman spectra of the hydrated xW/TiO_2 catalysts recorded at room temperature are shown in Figure 5.2. All spectra of catalysts show Raman bands characteristic of the anatase ($640, 518$ and 398 cm^{-1}) and the rutile phases (450 cm^{-1}) of TiO_2 [46, 119]. For W loadings higher than 0.9 at.W nm^{-2} , an additional band associated to terminal $W=O$ species is detected between 944 and 969 cm^{-1} in hydrated spectra. The intensity of this band increases with the W content (from 0.9 to 9.0 at.W nm^{-2}), also the position of the bands shifts from 944 to 969 cm^{-1} as the W loading increases. This behaviour has been assigned to the gradual transformation of tetra-coordinated trigonal pyramidal [122] monotungstates into polytungstates species with a distorted octahedral coordination [53, 54, 92, 96, 119]. Monotungstates are the major W species

at low WO_x surface densities ($< 0.9 \text{ at.W nm}^{-2}$), but they are not observed by Raman spectroscopy.

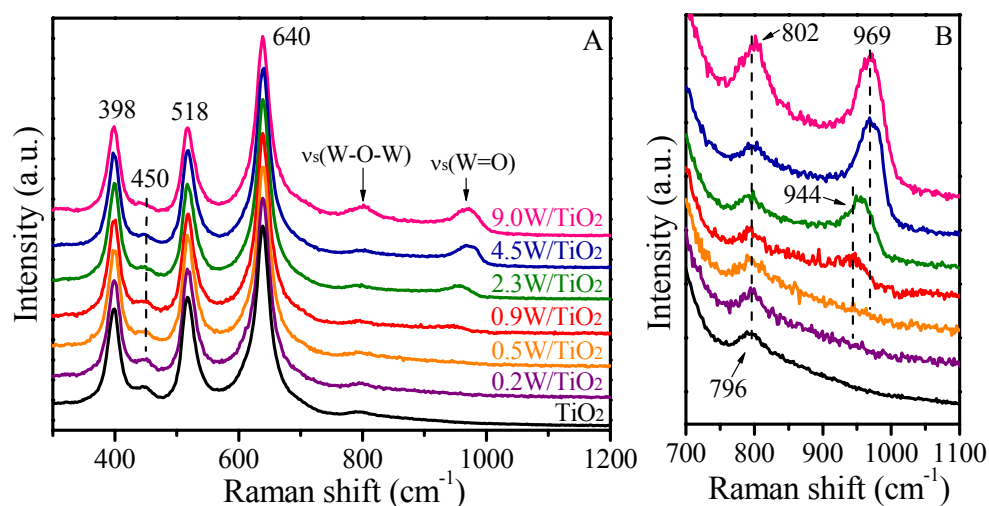


Figure 5.2. (a) Raman spectra ($300\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$) of hydrated $x\text{W}/\text{TiO}_2$ catalysts and TiO_2 support; (b) Enlargement of the $700\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$ region

The presence of WO_3 crystallites in the catalysts with higher WO_x loadings would lead to the appearance of a band at 802 cm^{-1} [54, 92], however, this band overlaps with the first overtone of the 398 cm^{-1} anatase band (at 796 cm^{-1}), so it is not possible to confirm the presence of WO_x crystal by this Raman band. An alternative approach to assess the formation of WO_3 crystallites by Raman spectroscopy it is to determine whether the ratio of the areas of the bands at 796 cm^{-1} (WO_3 and anatase; $A_{(\text{WO}_3+\text{TiO}_2)}$) and at 518 cm^{-1} (anatase; A_{TiO_2}) is larger than that measured for the TiO_2 support. Figure 5.3 shows the values variation of the ratios with the WO_x loading. For the catalysts with W surface densities $\leq 4.5 \text{ at.W nm}^{-2}$, no significant changes in the $A_{(\text{WO}_3+\text{TiO}_2)}/A_{\text{TiO}_2}$ ratio are observed, indicating that WO_3 crystallites are not formed. In contrast, this band is slightly shifted to 802 cm^{-1} in the spectrum of $9.0\text{W}/\text{TiO}_2$.

Furthermore, the $A_{(WO_3+TiO_2)}/A_{TiO_2}$ ratio in the spectrum of this sample increases about three times (from ca. 0.05 to 0.17), confirming that WO₃ crystallites are formed at these high W loadings. This is also consistent with the XRD patterns depicted in Figure 5.1, which exhibit WO₃ diffraction peaks only for the 9.0W/TiO₂ catalyst.

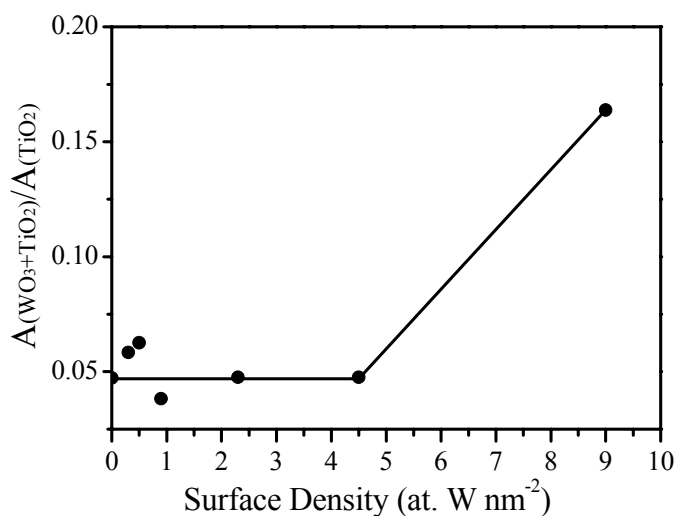


Figure 5.3. Ratio of the areas of the Raman bands at 796 cm⁻¹ (WO₃ and anatase; $A_{(WO_3+TiO_2)}$) and at 518 cm⁻¹ (anatase; A_{TiO_2}) as a function of WO_x surface density in x W/TiO₂ catalysts

The Raman features of supported tungsten species are sensitive to the presence of water. After thermal treatment at high temperatures, the Raman bands of supported WO_x species sharpen and shift to higher frequencies. The band sharpening after thermal treatment is due to the release of coordination water which is bonding directly to the tungsten oxide species of the surface. On the contrary, the Raman bands due to WO₃ crystallites are not affected by the presence of adsorbed water molecules [119]. The Raman spectra of dehydrated supported catalysts are shown in Figure 5.4. The spectra show a band between 1012 and 1017 cm⁻¹ which is assigned to the symmetric stretching mode of the terminal W=O bonds. This band shifts to higher wavenumbers

with the increasing tungsten oxide content. The shifting accounts to the polymerization of the surface WO_x species from monotungstate to polytungstate species [48, 49]. This behaviour is also observed in the spectra of the hydrated catalysts. Spectrum of the $9.0\text{W}/\text{TiO}_2$ shows a further band at 802 cm^{-1} due to WO_3 crystallites. This band is not shift after thermal treatment [119]. The Raman shift of bands due to surface WO_x species (monotungstates and polytungstates) is shown in Table 5.3.

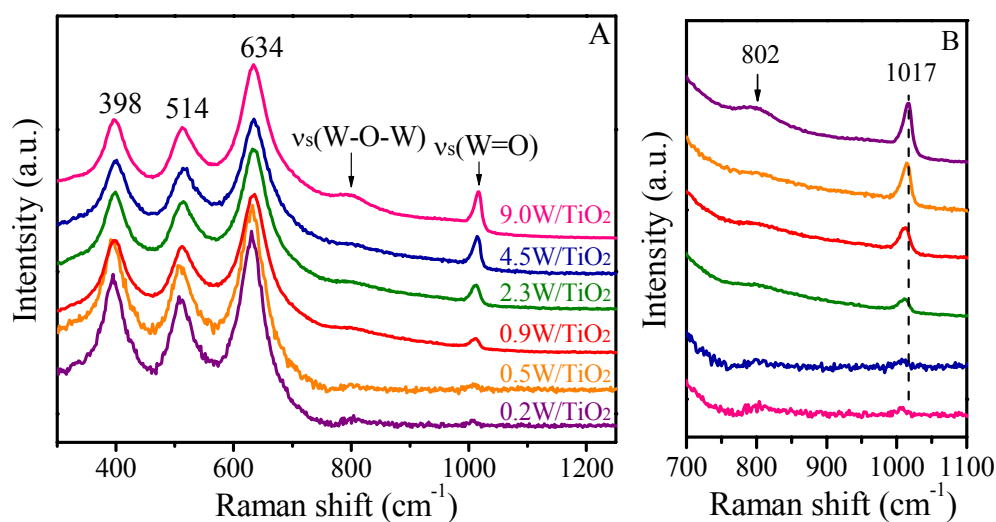


Figure 5.4. (a) Raman spectra ($300\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$) of dehydrated $x\text{W}/\text{TiO}_2$ catalysts; (b) Enlargement of the $700\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ region

Table 5.3. Raman shift of the bands ascribe to $\nu(\text{W}=\text{O})$ for $x\text{W}/\text{TiO}_2$ ($x = 0.9 - 9.0$ at. W nm⁻²) catalysts under hydrated and dehydrated conditions

Catalyst	Raman shift (cm ⁻¹)	
	Hydrated	Dehydrated
0.2W/TiO ₂	-	1008
0.5W/TiO ₂	-	1010
0.9W/TiO ₂	944	1012
2.3W/TiO ₂	954	1012
4.5W/TiO ₂	969	1015
9.0W/TiO ₂	969	1017

Figure 5.5 shows the X-ray photoelectron spectra (Ti 2p and W 4f regions) of the $x\text{W}/\text{TiO}_2$ catalysts. All catalysts exhibit a Ti 2p_{3/2} peak at 458.4 eV assigned to Ti⁴⁺ species in TiO₂. Interestingly, an additional peak at 460.3 eV is clearly visible in the 9.0W/TiO₂ spectrum. This peak may be originated from Ti⁴⁺ species with high ionic character due to the strong interaction with WO₃ domains. The W 4f core-level region is shown in Figure 5.5b. It should be noted that this region overlaps with the Ti 3P core-level region of Ti⁴⁺ at 37.0 eV. Nevertheless, it is possible to separate the contribution of both species. Clearly, at low W coverage the contribution of the Ti 3p peak predominates, but its contribution to the global region declines with the increasing W loading. The W 4f_{7/2} peak appears at 35.9 eV and as a consequence is assigned to W⁶⁺ species [99]. The peak shifts moderately to lower B.E. of 35.5 eV in the spectrum of 9.0W/TiO₂. Also, a further W 4f doublet appears in the spectrum of 9.0W/TiO₂ with the W 4f_{7/2} peak at 37.2 eV. This peak could be assigned to W⁶⁺ species strongly interacting with the support.

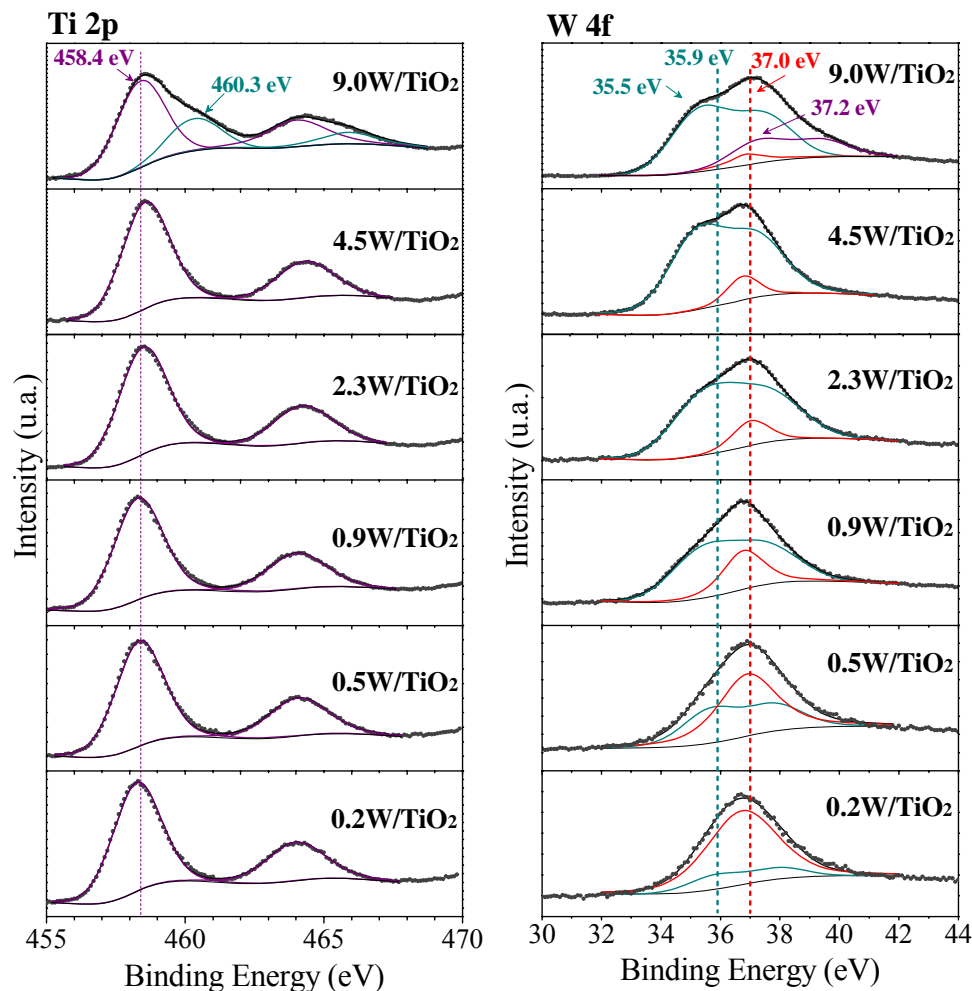


Figure 5.5. X-ray photoelectron spectra (Ti 2p and W 4f core-level regions) of $x\text{W}/\text{TiO}_2$ catalysts

Table 5.4 shows the surface W/Ti atomic ratios determined from the intensities of the W 4f and Ti 2p core-level peaks normalized to their corresponding atomic sensitivity factors. As expected, W/Ti atomic ratios calculated from XPS spectra are much higher than nominal values but the values converge as the W contents increase. Figure 5.6 shows the surface W/Ti atomic ratios (derived from XPS analysis) as a

function of the WO_x surface density. The surface W/Ti atomic ratio increases linearly with W contents below 0.9 at.W nm⁻² surface density, suggesting that WO_x species are well dispersed on the TiO₂ surface (monotungstates). At higher W surface densities between 0.9 and 4.5 at.W nm⁻² the W/Ti atomic ratios increase steadier slowly, due to the formation polytungstate species. Eventually, the deviation of the W/Ti atomic ratio from linearity is due to the relatively large WO₃ crystallites formation for the 9.0W/TiO₂ as it has been evidenced by XRD.

Table 5.4. W/Ti atomic ratios measured in *x*W/TiO₂ catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and nominal values

Catalyst	W/Ti atomic ratio	
	Surface (XPS)	Nominal
0.2W/TiO ₂	0.017	0.001
0.5W/TiO ₂	0.044	0.003
0.9W/TiO ₂	0.087	0.005
2.3W/TiO ₂	0.158	0.014
4.5W/TiO ₂	0.253	0.028
9.0W/TiO ₂	0.398	0.055

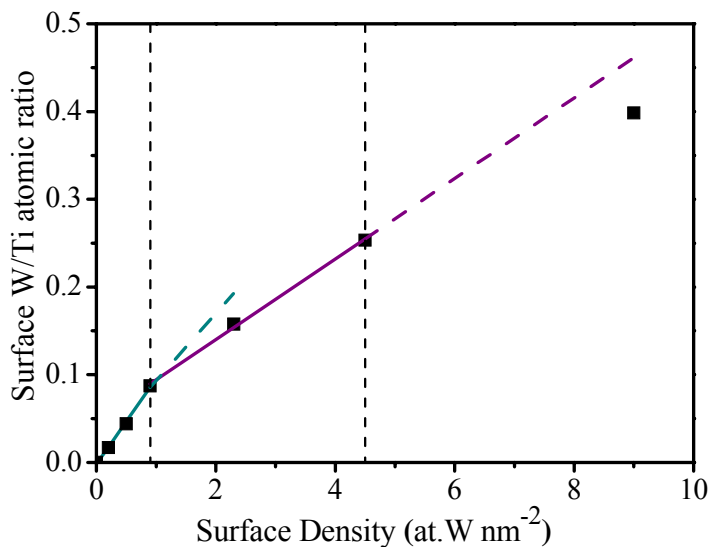


Figure 5.6. Evolution of the surface W/Ti atomic ratios with the W surface density of the $x\text{W}/\text{TiO}_2$ catalysts

5.3.2. Identification and quantification of the acid sites on WO_x/TiO_2 catalysts

The number of acid sites of $x\text{W}/\text{TiO}_2$ as well as their relative strength catalysts have been determined by temperature-programmed desorption of NH_3 . The NH_3 -desorption profiles and the amount of desorbed NH_3 are shown in Figure 5.7 and Table 5.5, respectively. TiO_2 shows two broad NH_3 desorption processes at 450 and 575 K, associated with sites of medium-high acid strength [45]. Along with these bands, the $x\text{W}/\text{TiO}_2$ samples show a further desorption band at 633 K, which becomes more intense as the WO_x content increase in the catalyst. Additionally, a shoulder between 660 and 760 K is detected for surface coverage above 2.3 at.W nm⁻². The

ammonia desorption peaks at higher temperature indicate that strong acid sites are formed due to the deposition of WO_x onto the TiO₂ surface.

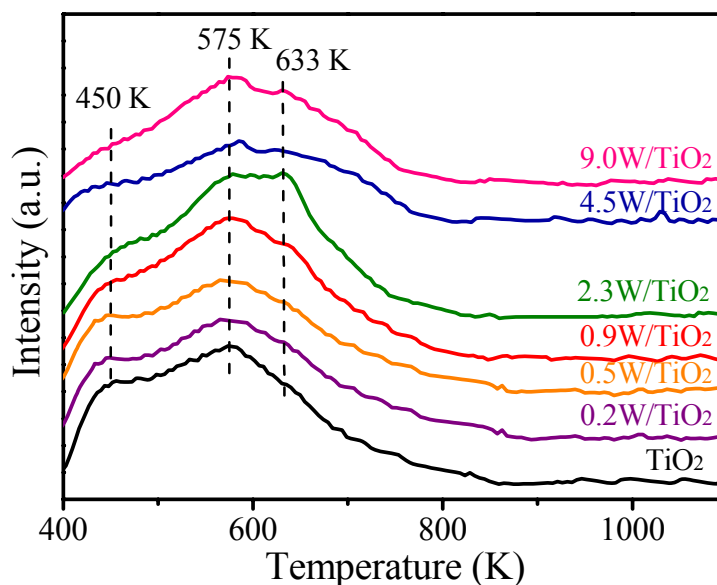


Figure 5.7. Temperature-programmed desorption of NH₃ profiles of x W/TiO₂ catalysts and TiO₂ support

The quantification of area below the NH₃ desorption peaks (Table 5.5) shows that the number of acid sites decreases with the WO_x content, especially for surface densities ≥ 4.5 at.W nm⁻². The incorporation of WO_x onto TiO₂ leads to 1) disappearance of TiO₂ acid sites, and 2) appearance of stronger acid sites due to the formation of WO_x.

Table 5.5. Number of acid sites of $x\text{W}/\text{TiO}_2$ catalysts and TiO_2 support

Catalyst	Desorbed NH_3 ($\text{mmol g}_{\text{cat}}^{-1}$)
TiO_2	1.63
0.2W/ TiO_2	1.45
0.5W/ TiO_2	1.40
0.9W/ TiO_2	1.58
2.3W/ TiO_2	1.53
4.5W/ TiO_2	0.95
9.0W/ TiO_2	1.06

FTIR of adsorbed probe molecule as CO is a powerful tool to identify the nature of acid sites. Carbon monoxide is very weak base and is largely used for the characterization of cationic centers on metal oxide surfaces. The position of the stretching frequency of CO molecules (ν_{CO}) interacting with the surface cations can be taken as an indication of their Lewis acidity [102]. The infrared spectra recorded after CO adsorption on TiO_2 at 133 K and subsequent desorption at increasing temperatures are shown in Figure 5.8A. The CO adsorption on TiO_2 results in the appearance of an intense IR band at 2179 cm^{-1} as well as three weak bands at 2165, 2157 and 2140 cm^{-1} . The bands at 2179 and 2165 cm^{-1} are assigned to CO adsorbed on coordinatively unsaturated Ti^{4+} ions. According to Deiana *et al.* [123], the band at 2179 cm^{-1} is related to CO adsorption on (010) and (011) faces in TiO_2 , while the band at 2165 cm^{-1} corresponds to CO adsorbed on the 001 planes. On the other hand, the band at 2157 cm^{-1} appears as a result of CO interaction with surface hydroxyl groups, while the band at 2140 cm^{-1} is a typical feature of physically adsorbed (“liquid-like”) CO molecules. Evacuation at increasing temperatures (133-273 K) results in the disappearance of the bands at 2165, 2157 and 2140 cm^{-1} . The band at 2179 cm^{-1} shifts to higher wavenumbers and its intensity decreases.

Figure 5.8B shows the FTIR spectra for 9.0W/TiO₂ recorded by following the same experimental protocol. CO adsorption leads to the appearance of three weak bands at 2196, 2171 and 2142 cm⁻¹ (note the different scale). CO adsorption on oxidized tungsten-containing catalysts is generally very weak, resulting in a small band at 2210-2196 cm⁻¹, which could be ascribed to CO molecules adsorbed on pentacoordinated W⁶⁺ or W⁵⁺ ions acting as surface coordinatively unsaturated adsorption centers [124] and/or to Ti⁴⁺ ions located in the vicinity of tungsten ions [102]. The band at 2196 cm⁻¹ in the spectrum of 4.5W/TiO₂ is relatively stable as the evacuation temperature is increased up to 223 K, and show higher acid strength compared to “normal” Ti⁴⁺ ions, as evidenced by the shifting of the band associated to Lewis acid sites from 2179 to 2196 cm⁻¹ for TiO₂ and 9.0W/TiO₂ catalysts. The band at 2171 cm⁻¹ is assigned to CO interacting with surface OH groups exhibiting a stronger acid character compared to those at the TiO₂ surface (CO stretching band at 2157 cm⁻¹) [54, 125]. Finally, the band characteristic of physically adsorbed CO species is detected at 2142 cm⁻¹. Upon evacuation, the bands associated to physisorbed and H-bound CO on acid sites decrease and are completely undetectable at 133 and 163 K, respectively. In summary, based on the infrared spectra after low-temperature CO adsorption, we conclude that WO_x species are well dispersed on the surface of the titania. The low intensities of the bands detected suggest that TiO₂ surface are highly covered by tungsten oxide species, in which CO is adsorbed weakly [102]. Besides, stronger Lewis and Brønsted-type acid sites were formed as WO_x density is increased, in agreement with previous literature [54, 125-127].

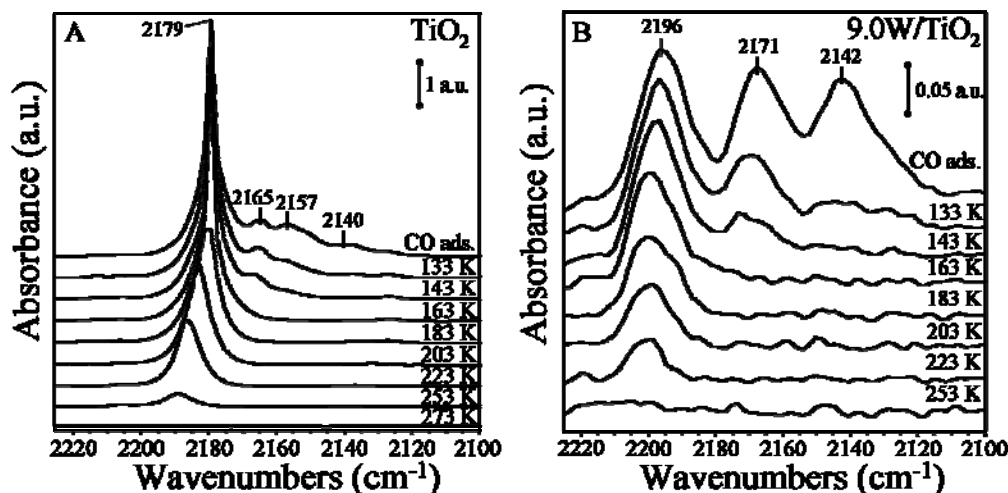


Figure 5.8. Infrared spectra after CO adsorption at 133K and desorption at increasing temperatures on TiO_2 (A) and $9.0\text{W}/\text{TiO}_2$ (B)

The identity (Brønsted and/or Lewis) and strength of the acid sites of the $x\text{W}/\text{TiO}_2$ catalysts have been determined from the FTIR spectra of pyridine adsorbed at room temperature (Figure 5.9 and Table 5.6). Pyridine adsorption on TiO_2 yields IR bands at 1604, 1575, 1491 and 1444 cm^{-1} , which are due to the so-called 8a, 8b, 9a and 19b vibrational modes of the pyridine ring (all mainly involving vibrations of C-C bonds) [102]. The position of the bands at 1604 and 1444 cm^{-1} (8a and 19b modes), which are those sensitive to the Lewis acid strength of the adsorbing site, indicates that pyridine is interacting with medium-high strength Lewis acid sites [105]. Interestingly, two broad bands at 1640 and 1535 cm^{-1} are also detected in the catalysts with loadings of above 0.9 at.W nm^{-2} , and their intensity increases with the increasing W loadings. These bands correspond to the 8a and 19b vibrational modes of pyridinium ions ($[\text{PyH}^+]$), i.e., pyridine protonated by Brønsted acid sites. According to the literature, these spectral features are related to the acidity of W-OH groups [112], which is also consistent with the absence of such bands in both TiO_2 and low-loaded $x\text{W}/\text{TiO}_2$ spectra.

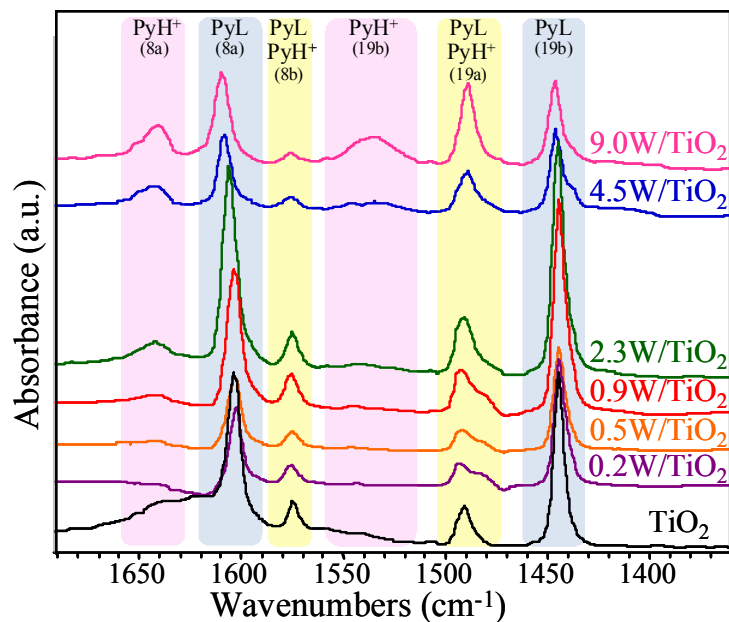


Figure 5.9. Infrared spectra of xW/TiO_2 catalysts and TiO_2 support after pyridine adsorption and subsequent desorption at 298 K

Table 5.6. Position (cm^{-1}) and assignment of the main FTIR bands after adsorption of pyridine on xW/TiO_2 catalysts surface [14, 66, 102, 105, 112, 128, 129]

Catalyst	[PyL]		[PyH ⁺]	
	19b	8a	19b	8a
TiO_2	1444	1604	-	-
0.2W/ TiO_2	1444	1604	-	-
0.5W/ TiO_2	1444	1604	-	-
0.9W/ TiO_2	1444	1604	1543 (w)	1641 (w)
2.3W/ TiO_2	1444	1606	1540 (w)	1643
4.5W/ TiO_2	1446	1610	1535	1641
9.0W/ TiO_2	1446	1610	1535	1641

As discussed above, the IR bands at 1535 and 1444 cm^{-1} are associated to Brønsted ($[\text{PyH}^+]$) and Lewis ($[\text{PyL}]$) acid sites, respectively; thus, their intensity may be used to evaluate the amount of these sites (considering the enhanced intensity with the W content). The variation of the relative concentration of these sites with the WO_x content may be followed by plotting the ratio between $[\text{PyH}^+]$ and $[\text{PyL}]$ bands as a function of the W surface density (Figure 5.10). $[\text{PyH}^+]/[\text{PyL}]$ ratio remains close to zero for catalysts with WO_x densities below 0.9 at. W nm^{-2} , indicating that Brønsted acid sites are not formed at low W loadings. In contrast, this $[\text{PyH}^+]/[\text{PyL}]$ ratio increases linearly at higher WO_x surface densities.

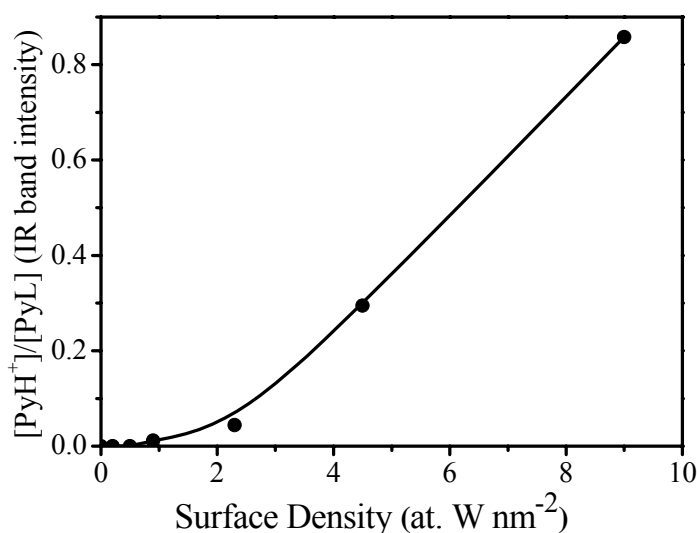


Figure 5.10. Ratio of the area of the infrared bands of adsorbed pyridine on Brønsted (PyH^+) and Lewis (PyL) sites in $x\text{W}/\text{TiO}_2$ catalysts as a function of the WO_x surface density

The area of the bands at 1444 and 1535 cm^{-1} (A_L and A_B) decreases upon catalyst evacuation under vacuum at increasing temperatures. Figures 5.11 and 5.12 depict the area values of these bands for all catalysts, relative to the area of the bands

recorder after pyridine adsorption at 298 K and subsequent desorption at 298 K (A_{L0} and A_{B0} , for pyridine desorption at 298 K on Lewis and Brønsted sites, respectively). This strategy is an indirect measure of the strength of the acid sites in the catalysts. It can be observed that the A_L/A_{L0} ratio of the band at 1444 cm⁻¹ (Lewis sites) decreases for all catalysts as pyridine desorption temperature is increased, although the effect is slightly more pronounced for those catalysts with lower WO_x loadings (≤ 0.5 at.W nm⁻²). These results indicate that slightly stronger Lewis acid sites are formed in those catalysts with WO_x contents above 0.5 at.W nm⁻². On the other hand, A_B/A_{B0} ratio at 573 K become zero for catalysts containing 2.3 at W nm⁻² or below, suggesting that Brønsted acid sites are stronger at increasing WO_x surface coverage. This could be related to the progressive conversion of isolated tungstate groups into polytungstate clusters and WO₃ domains. It is possible to compare the strength of Brønsted and Lewis acid sites on a specific catalyst by comparing Figures 5.11 and 5.12. They reveal that higher temperatures are required to desorb pyridine molecules from Lewis acid sites than from Brønsted ones, clearly evidencing that the interaction of pyridine with Lewis acid sites is stronger on all catalysts than the interaction with Brønsted acid sites.

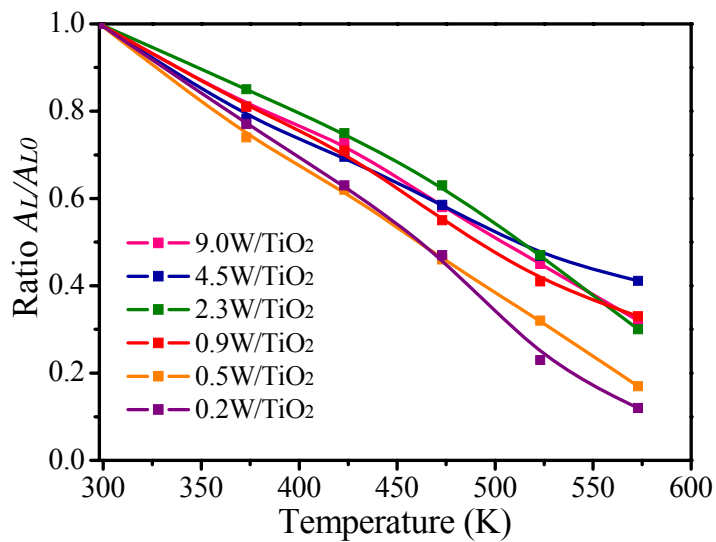


Figure 5.11. Relative area of the IR band at 1444 cm^{-1} after pyridine adsorption (298 K) and subsequent evacuation at 373-573 K with respect to that at 298 K (A_L/A_{L0})

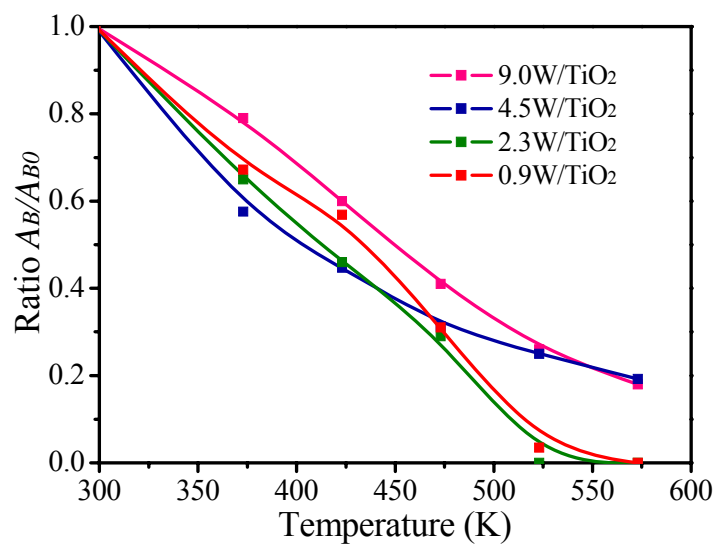


Figure 5.12. Relative area of the IR band at 1535 cm^{-1} after pyridine adsorption (298 K) and subsequent evacuation at 373-573 K with respect to that at 298 K (A_B/A_{B0})

5.3.3. Performance for the methanol dehydration reaction

The performance of $x\text{W}/\text{TiO}_2$ catalysts for the CH_3OH dehydration reaction has been evaluated in a fixed bed reactor during 16 hours on-stream. The catalytic bed is obtained by diluting ca. 0.5 g of the catalyst (0.25-0.30 mm) with 2.0 g of SiC (0.25-0.30 mm). The reaction conditions were 573 K, atmospheric pressure, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{N}_2$ mixture (6.0 vol.% methanol) with total space velocity of $5100 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$.

Figure 5.13 and 5.14 show the CH_3OH conversion rate and selectivity to dimethyl ether, respectively, of selected catalysts as a function of time-on-stream. The CH_3OH conversion values of TiO_2 and of the $x\text{W}/\text{TiO}_2$ ($0.9 < x < 2.3 \text{ at.W nm}^{-2}$) increases slightly with tungsten loading (Figure 5.13). In contrast, CH_3OH conversion rates increase significantly from 0.1 to $0.7 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ and remains constant during the test when WO_x loading is $\geq 4.5 \text{ at.W nm}^{-2}$. $4.5\text{W}/\text{TiO}_2$ and $9.0\text{W}/\text{TiO}_2$ show very high initial methanol conversion rates of ca. 3.5 and $2.2 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$, respectively, but they rapidly deactivate during the first stages of the reaction, reaching methanol conversion rates at the steady-state of 0.97 and $1.17 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ for $4.5\text{W}/\text{TiO}_2$ and $9.0\text{W}/\text{TiO}_2$, respectively, after 7-8 h of reaction. The selectivity to DME decreases for all catalysts with time-on-stream. $0.9\text{W}/\text{TiO}_2$ exhibits the highest selectivity to DME (between 90-87 %), while $2.3\text{W}/\text{TiO}_2$ and $9.0\text{W}/\text{TiO}_2$ present similar selectivity values ($\sim 90 \%$) at low time-on-stream, decreasing to $\sim 83 \%$ after 16 h on-stream. The catalyst less selective is $4.5\text{W}/\text{TiO}_2$, which shows a DME selectivity of 77 % at steady-state. It is worth to mention that the main subproduct in all cases was methane, although those catalysts with W loading $\geq 4.5 \text{ at.W nm}^{-2}$ form also other minor subproducts, as ethylene (C_2H_4), propane (C_3H_8) and propylene (C_3H_6).

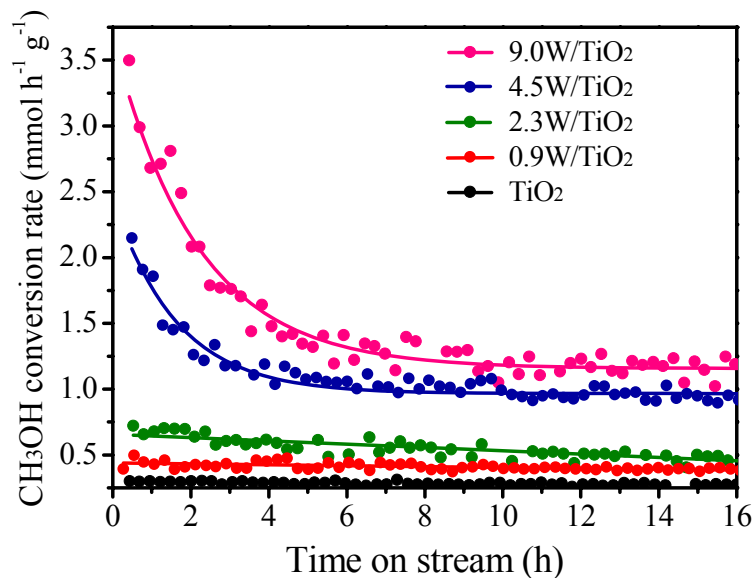


Figure 5.13. Rate of methanol conversion over $x\text{W}/\text{TiO}_2$ catalysts (573 K, 6.0 vol.% methanol; $5100 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ total space velocity)

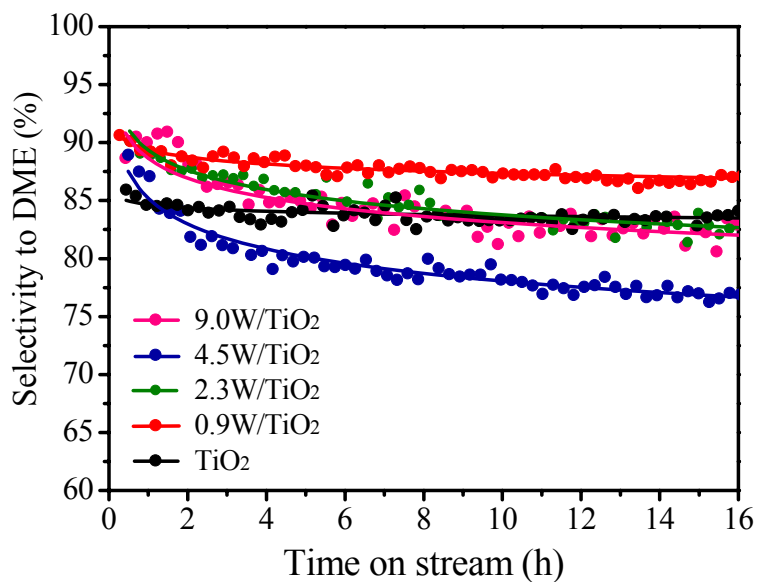


Figure 5.14. Selectivity to DME of $x\text{W}/\text{TiO}_2$ catalysts (573 K, 6.0 vol.% methanol; $5100 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ total space velocity)

Table 5.7 collates selected catalytic data recorded after 16 h on stream for the catalysts with tungsten loadings ≥ 0.9 at.W nm⁻². TOF values increase slightly from 0.18 to 0.32 h⁻¹ as the WO_x surface density increases from 0.0 to 2.3 at.W nm⁻². 4.5W/TiO₂ and 9.0W/TiO₂ catalysts exhibit significantly higher TOF values of 1.01 and 1.10 h⁻¹, respectively.

Table 5.7. Conversion, selectivity, DME yield and TOF values of WO_x/TiO₂ catalysts and TiO₂ support in methanol dehydration reaction after 16 h on-stream (6.0 vol.% methanol; 5100 cm³ h⁻¹ g_{cat}⁻¹ total space velocity)

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)		DME yield (%)	TOF (h ⁻¹)
		DME	CH ₄		
TiO ₂	4	84	16	3	0.18
0.9W/TiO ₂	6	87	13	5	0.26
2.3W/TiO ₂	10	83	17	8	0.32
4.5W/TiO ₂	13	77	20	10	1.01
9.0W/TiO ₂	15	82	14	12	1.10

The Raman spectra of the spent catalysts x W/TiO₂ ($x \geq 2.3$ at.W nm⁻²) are shown in Figure 5.15. The study of spent 0.9W/TiO₂ by Raman spectroscopy is not possible due the strong fluorescence probably due to the presence of carbonaceous species. All of the spent catalysts show two intense bands at 1338 and 1597 cm⁻¹ assigned to G- and D-bands of coke, respectively [115, 116]. The Raman features due to the vibration of W=O bonds appear at 1012 cm⁻¹ in the spectra, and are assigned to polymeric WO_x species, confirming that tungsten surface species remain unaltered after the catalytic tests. Hence, the deactivation cause is the blockage of active sites by coke deposition which is only formed on catalysts with stronger acid sites.

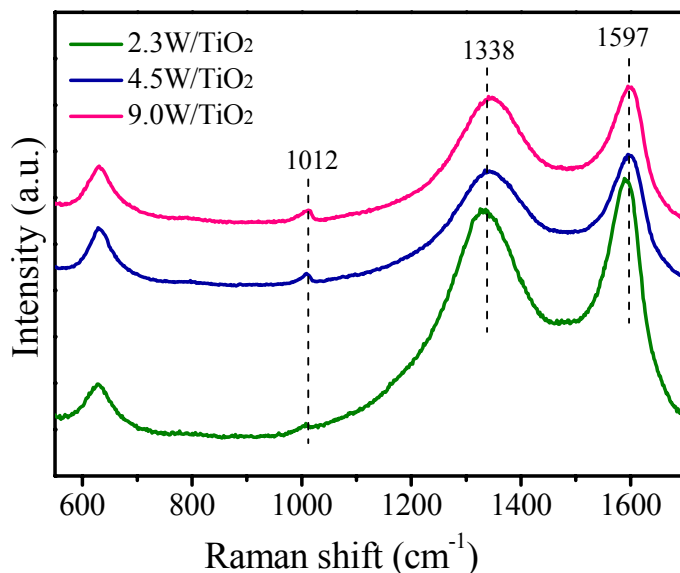


Figure 5.15. Raman spectra of spent $x\text{W}/\text{TiO}_2$ ($x = 0.9\text{--}9.0$ at. W nm⁻²) catalysts in 700–1200 cm⁻¹ region

5.4. Discussion of the results

The $x\text{W}/\text{TiO}_2$ catalysts show a very high dispersion of WO_x species on TiO_2 , which can be due to the high electronegativity of titania, as it was mentioned in the Chapter 4. The predominant WO_x species on the catalysts with W loading below or equal to 0.9 at.W nm⁻² are monotungstate species with tetrahedral coordination. At increasing W loading, $0.9 < x < 4.5$ at.W nm⁻², the gradual transformation of the monotungstates to polytungstates species with octahedral coordination is favoured. Evidences of the crytallization of WO_3 are found only with 9.0W/TiO₂. Based on TPD-NH₃ and pyridine adsorption results, it has been found that deposition of low W amount (0.2–0.5 at.W nm⁻²) on TiO_2 decreases the total number of acid sites, but it does not modify the amount of Lewis acid sites on TiO_2 . This suggests that

monomeric WO_x tetrahedrally coordinated species do not form acid sites, and that the decrease in the number of acid sites is due to the coverage of acid sites of TiO₂ support. At increasing WO_x concentrations ($> 0.9 \text{ at.W nm}^{-2}$), when polytungstates are formed, a minor increase in the number of Lewis acid sites is observed. Nevertheless, the most important effect for these catalysts is the increase of the Brønsted acidity, which can be associated to appearance of polymeric WO_x octahedrally coordinated and WO₃ crystallites. As for total number of acid sites, 0.9W/TiO₂ and 2.3W/TiO₂ catalysts show a higher number of acid sites than the catalysts with lower W loading. This indicates that new acid sites are created on these catalysts. FTIR spectra show that this new acid sites are Lewis sites (FTIR results) and they are slightly stronger than those Lewis sites on TiO₂. However, when W surface density reaches 4.5 at.W nm^{-2} , the total number of acid sites falls abruptly, which can be due to the coverage of the practically TiO₂ surface by WO_x species. This agrees with CO adsorption results (Figure 5.8) showing that Ti⁴⁺ species are not detected on the surface of the 9.0W/TiO₂ catalyst. Figure 5.16 shows a representation of the WO_x surface species formed at different tungsten surface density on TiO₂.

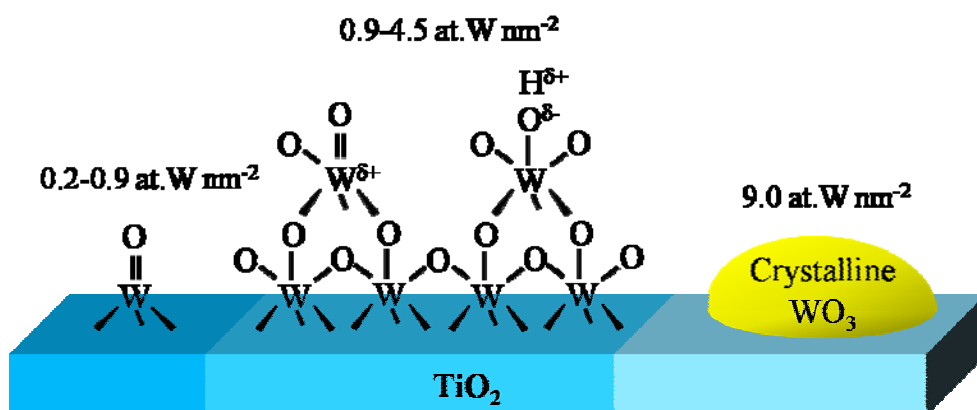


Figure 5.16. Structure of tungsten oxide species on supported catalyst as a function of the surface coverage

It was found that monomeric WO_x tetrahedrally coordinated species do not exhibit acid properties, and consequently, these species are not active in the methanol dehydration reaction. Nevertheless, polymeric WO_x species with octahedral coordination lead to the formation of Brønsted acid sites, which are very active in methanol dehydration reaction. An enhancement in the catalytic activity with increasing W loadings was found; this cannot be attributed to stronger Lewis acid sites, because the catalysts containing between 0.9 and 9.0 at.W nm^{-2} showed a similar Lewis acid strength (Figure 5.11). The increase in the catalytic activity when increasing tungsten loadings is straightforwardly correlated with the development of Brønsted acid sites. For 0.9W/TiO₂ and 2.3W/TiO₂ catalysts the abundance of Brønsted acid sites is very low (Figure 5.10); therefore, the catalytic activity is slightly higher than that displayed by the support. On the other hand, on 4.5W/TiO₂ and 9.0W/TiO₂ catalysts, the Brønsted acid sites are more abundant, leading to higher catalytic activities. Consequently, methanol dehydration reaction is more efficiently catalyzed by Brønsted acid sites as compared to Lewis acid sites. Moreover, this is also consistent with the fact that 4.5W/TiO₂ and 9.0W/TiO₂ catalysts, which exhibit Brønsted acid sites, are deactivated during the first stages of CH₃OH dehydration reaction because of carbon deposition phenomena, probably, over these strong acid sites.

5.5. Conclusions

- The molecular structure of WO_x species are markedly influenced by the W surface density. WO_x species are well-dispersed on TiO₂ as monotungstate species at low surface densities (up to 0.9 at.W nm^{-2}). Higher WO_x concentrations result in the formation of polytungstates until complete monolayer surface coverage (*ca.* 4.5 at.W nm^{-2}). Hereafter, increasing formation of WO_3 domains occurs.

- Polytungstate species are responsible for Brønsted acidity (W-OH sites).
- A relationship between CH₃OH conversion rates and the presence of relatively strong Brønsted acid sites is found.

6

Loading effects in TiO₂ supported HPA catalysts for methanol dehydration to dimethyl ether

6. LOADING EFFECTS IN TiO₂ SUPPORTED HPA CATALYSTS FOR METHANOL DEHYDRATION TO DIMETHYL ETHER	155
6.1. Introduction	155
6.2. Preparation of HPA/TiO₂ catalysts	156
6.3. Results	158
<i>6.3.1. Molecular structure of supported HPA</i>	<i>158</i>
<i>6.3.2. Thermal stability</i>	<i>165</i>
<i>6.3.3. Identification and quantification of the acid sites</i>	<i>174</i>
<i>6.3.4. Performance in the methanol dehydration reaction</i>	<i>184</i>
<i>6.3.4.1. Catalytic test in a fixed bed reactor</i>	<i>184</i>
<i>6.3.4.2. In situ DRIFTS coupled MS spectrometry studies of methanol adsorption and reaction</i>	<i>189</i>
6.4. Discussion of the results	192
6.5. Conclusions	196

6. LOADING EFFECTS IN TiO₂ SUPPORTED HPA CATALYSTS FOR METHANOL DEHYDRATION TO DIMETHYL ETHER

6.1. Introduction

For the study of the catalytic performance of HPA catalysts it is very important to take into account that solid HPAs exhibit two types of acid catalysis: surface-type and bulk-type catalytic processes [74, 75]. Surface-type catalysis is the ordinary heterogeneous catalysis, which takes place on the surface of solid catalysts, including pore walls. In bulk-type (or pseudo-liquid) catalysis, reactant molecules are absorbed within the interpolyanion space of the ionic crystal (not intrapolyanion) and actually react in there, and the products desorb from the solid [59, 74, 130, 131]. In this latter case, the solid HPA behaves, in some respects, as a liquid. The polarity and the size of reactants as well as the reaction conditions determine which type of catalysis dominates. According to that, small polar molecules such as water and light alcohols tend to be readily absorbed into solid HPA and catalytic reactions often proceed via bulk-type catalysis. On the other hand, reactions of nonpolar molecules proceed on the surface of solid HPA, i.e. surface-type catalysis.

Solid bulk HPAs such as H₃PW₁₂O₄₀ (HPW) and H₄SiW₁₂O₄₀ (HSiW), show very high activity for dehydration of alcohols in spite of the low surface area (usually < 5 m² g⁻¹) [67, 132-134], precisely because these reactions proceed through the bulk-type (pseudo-liquid) catalysis and thus all of the protons (including those at the surface and within the bulk) do actually participate in the acid-catalysis process. Hence, catalyst's surface area accounts to only a minor factor of the total acid sites. On the other hand, it has been reported that unsupported HPW is less active in ethanol dehydration to ethylene and/or diethyl ether than TiO₂ supported HPW, suggesting a strong dispersion effect [132]. It has been also found that the catalytic performance of

SiO₂ supported HPAs depends on the loading level which influences in the amount and strength of acid sites [75]. For TiO₂ supported HPW catalysts, it has been reported that at low HPW loadings, the solids displays both Brønsted and Lewis acid sites. However, as the HPA loading increases Lewis acid sites decreases, while the Brønsted increases [135].

In this chapter TiO₂ supported HPA catalysts with HPA loadings from 0.9 to 9.0 Keggin units per nm² of support have been prepared. Their catalytic activities in methanol dehydration reaction to dimethyl ether have been evaluated. The results have been discussed in relation to the molecular structure of the supported HPA and the acid properties of the solids.

6.2. Preparation of HPA/TiO₂ catalysts

Supported phosphotungstic acid (H₃PW₁₂O₄₀·*x*H₂O) and tungstosilicic acid (H₄SiW₁₂O₄₀·*x*H₂O) on TiO₂ were prepared by incipient wetness impregnation. The materials used have been described in Chapter 3. The appropriate amounts of H₃PW₁₂O₄₀·*x*H₂O (HPW) and H₄SiW₁₂O₄₀·*x*H₂O (HSiW) were dissolved in the amount of absolute ethanol necessary to achieve the incipient wetness and added dropwise to the TiO₂ powder. Samples were held at room temperature for 24 h after impregnation in order to facilitate the uniform distribution of the HPA clusters over TiO₂, and then dried in static air at 333 K for 24 h. The surface density of heteropoly acid was varied between 0.9 and 9.0 Keggin units per square nanometre of the support (KU nm⁻²). The catalysts were labelled as *x*HPW/TiO₂ and *x*HSiW/TiO₂, where *x* represents the surface density of the HPA (KU nm⁻²). Table 6.1 shows the compositions of the catalysts and their textural properties determined by N₂ adsorption-desorption isotherms. As expected, HPW and HSiW show very low surface areas of 8 m² g⁻¹ and

no porosity. Compared to TiO₂, both the area and the pore volume of the supported HPAs decrease as the amount of HPA increases in the catalysts. The pore diameter is of around 50 nm for all catalysts except for those containing 9.0 KU nm⁻² which present a lower pore diameter value of ~ 26 nm. These results suggest that the Keggin units of the HPA are located inside of the pores of TiO₂, which become filled when the HPA loading exceed 4.5 KU nm⁻².

Table 6.1. Nomenclature, chemical composition and textural properties of unsupported and supported HPA catalysts

Catalysts	Nominal HPA content (wt.%)	Surface area (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Pore diameter (nm)
TiO ₂	0	53	0.25	50
0.9HPW/TiO ₂	19	56	0.27	52
2.3HPW/TiO ₂	37	48	0.21	52
4.5HPW/TiO ₂	53	40	0.14	52
9.0HPW/TiO ₂	70	31	0.11	26-52
HPW	100	8	-	-
0.9HSiW/TiO ₂	19	59	0.27	52
2.3HSiW/TiO ₂	37	49	0.22	52
4.5HSiW/TiO ₂	53	44	0.17	52
9.0HSiW/TiO ₂	70	37	0.11	29
HSiW	100	8	-	-

6.3. Results

6.3.1. Molecular structure

The X-ray diffractograms of TiO_2 , bulk HPAs and $x\text{HPA}/\text{TiO}_2$ are shown in Figure 6.1. The diffractograms of TiO_2 and $x\text{HPA}/\text{TiO}_2$ show reflections attributed to both the anatase ($2\theta = 25.3, 36.9, 37.8$ and 38.5° ; JCPDS# 00-001-0562) and to the rutile ($2\theta = 27.4$ and 36.1 ; JCPDS# 00-001-1292) phases of TiO_2 . In fact, the only diffraction lines observed in the diffractogram of $0.9\text{HPA}/\text{TiO}_2$ are those of TiO_2 , indicating a high dispersion of the HPA on the support and/or the presence of an amorphous HPA phase. On the other hand, the diffractograms of the $x\text{HPW}/\text{TiO}_2$ with $x \geq 2.3 \text{ KU nm}^{-2}$ show a set of diffraction lines characteristic of the cubic structure of crystalline $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [62, 136, 137]. On the other hand, the diffractogram of bulk HSiW exhibits low intense peaks attributed to highly hydrated $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x > 6$). These reflections are also observed in the diffractograms of supported HSiW catalysts with loadings higher than 2.3 KU nm^{-2} . These results confirm the high hydration level of the $x\text{HPA}/\text{TiO}_2$ and, more importantly, that the Keggin structure is preserved in the supported HSiW catalysts.

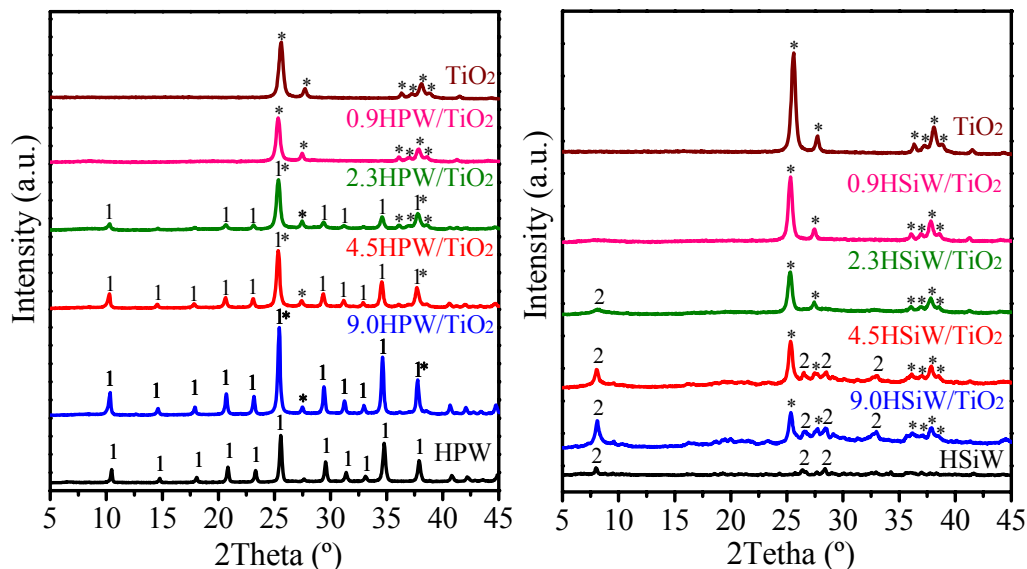


Figure 6.1. X-ray diffraction patterns of TiO₂, bulk HPAs and *x*HPA/TiO₂ catalysts. Reflections of TiO₂ are indicated with *. Numerical assignment for H₃PW₁₂O₄₀·*x*H₂O:

(1) *x* = 6; and for H₄SiW₁₂O₄₀·*x*H₂O: (2) *x* > 6

The region of Raman spectra between 700 y 1100 cm⁻¹ for HPW, HSiW and for all supported HPA catalysts are shown in Figure 6.2. The Raman spectrum of TiO₂ does not show bands within this frequency range, as a consequence, all bands observed in the spectra of the supported catalysts in Figure 6.2 should be attributed to the heteropoly acids. The spectrum of bulk HPW shows a very intense peak at 1007 and 991 cm⁻¹ attributed to the symmetric and asymmetric stretching modes of W=O_t. A further intense peak appears at 982 cm⁻¹ which is ascribed to the stretching of P-O_a bonds. A less intense peak at 902 cm⁻¹ is also observed, corresponding to the stretching vibration of bridging W-O_b-W [67, 138-140]. In general, the Raman spectra of *x*HPW/TiO₂ are identical to that of HPW, only showing less intense Raman bands. Nevertheless, the intensity of the bands increases with the increasing HPW loading. In line with the XRD results, the similarity between the Raman spectra of HPA and

x HPW/TiO₂ indicates that the Keggin structure is preserved upon impregnation. The Raman spectrum of HSiW exhibits intense Raman bands at 999 and 975 cm⁻¹ assigned to the symmetric and asymmetric stretching modes of W=O_t, along with less intense bands at 925 and 883 cm⁻¹ due to the $\nu(\text{Si-O}_a)$ and $\nu(\text{W-O}_b\text{-W})$ modes [140]. Although less intense, these bands are also the only ones observed in the spectra of x HSiW/TiO₂ indicating that the Keggin structure of HSiW is preserved in the supported samples.

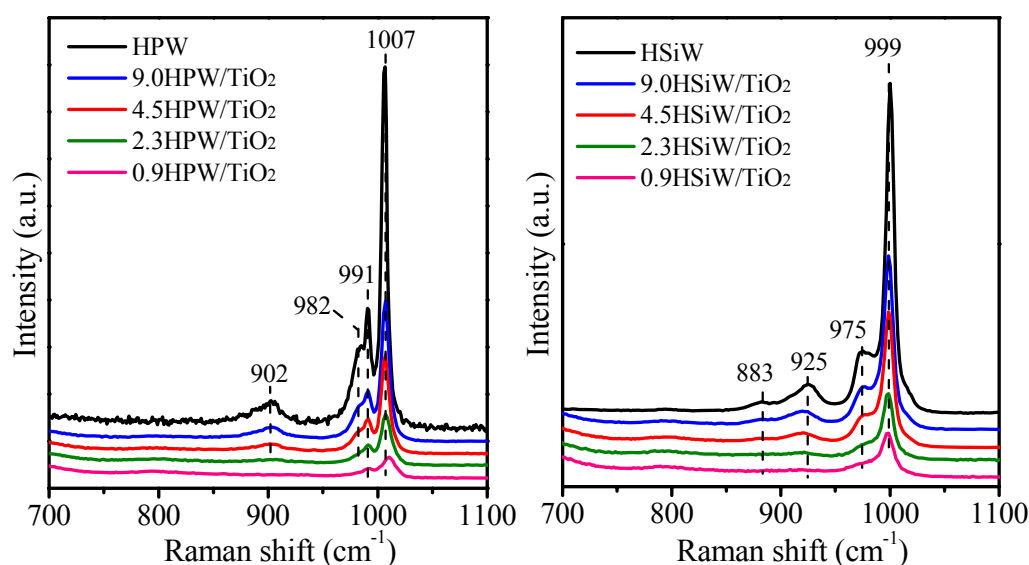


Figure 6.2. Raman spectra of bulk HPAs and x HPA/TiO₂ catalysts

The surface composition of HPW, HSiW and of all supported HPA catalysts has been studied by XPS. Figure 6.3 and 6.4 show the spectra of W 4f and O 1s core-level regions of all samples under study. The actual binding energies of the W 4f_{7/2} and O 1s core-level peaks are presented in Table 6.2. On the supported HPA, the W 4f doublet appears around 35.8 eV, which overlaps with the Ti 3p level of Ti⁴⁺ (TiO₂) species at 37.4 eV. The position of the W 4f peak does not change significantly with the HPA loading. Remarkably, the spectra of the W 4f region for HPW and HSiW contain two doublets with W 4f_{7/2} maxima at 35.2 and 37.2 or 38.2 eV. The doublet at higher

binding energies is attributed to the presence of water molecules on the sample surface [141]. The O 1s core-level regions contain 3 components at 530.2 ± 0.2 , 531.5 ± 0.2 and 533.0 ± 0.3 eV which can be ascribed to O^{2-} , OH^- and oxygen in H_2O molecules, respectively [142]. The contribution of the latter peak (at 533.0 eV) to the O 1s region is less significant for the supported catalysts. This suggests that under high vacuum environment used during XPS analysis ($< 1.07 \cdot 10^{-5}$ Pa) the water of crystallization of supported samples is removed easily. In the contrary, water of crystallization is strongly absorbed in HPW and HSiW, especially in the latter sample.

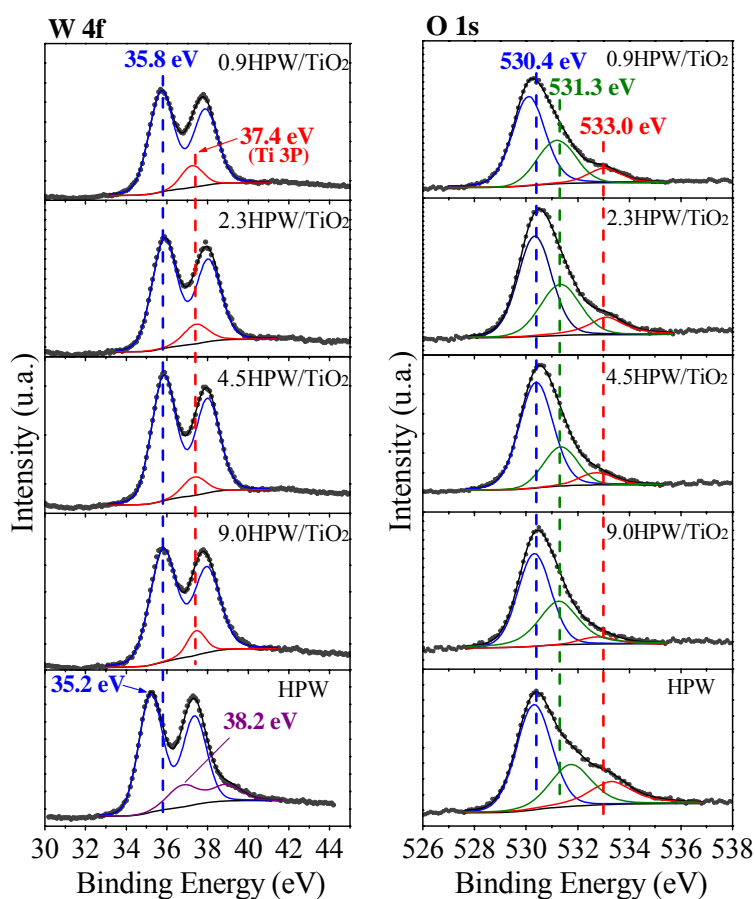


Figure 6.3. X-ray photoelectron spectra of the W 4f and O 1s core-level regions for HPW and x HPW/TiO₂

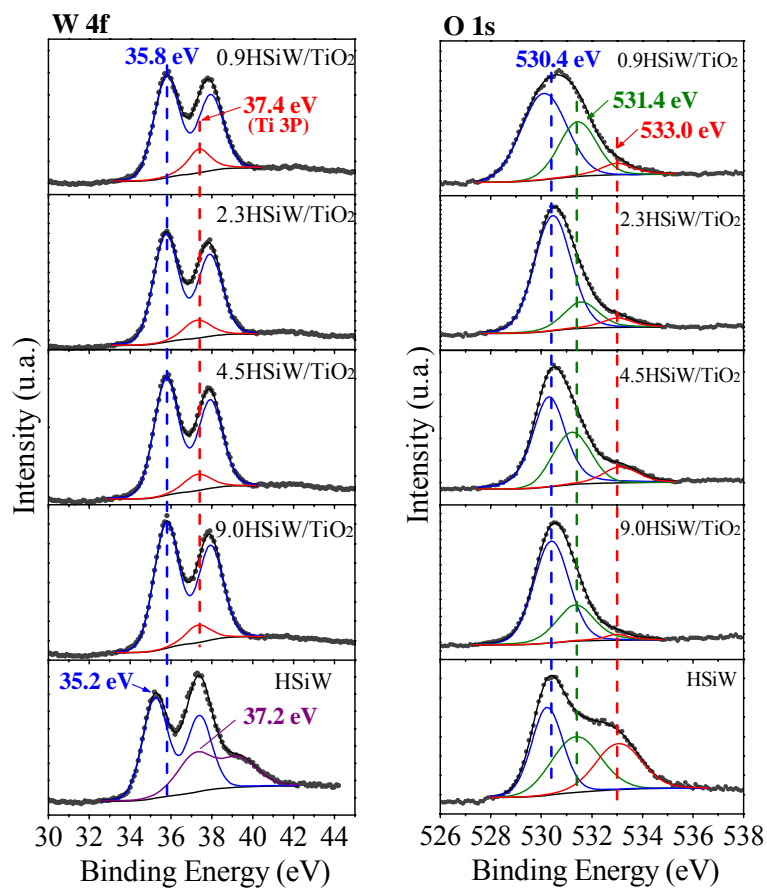


Figure 6.4. X-ray photoelectron spectra of the W 4f and O 1s core-level regions for HSiW and x HSiW/TiO₂

Table 6.2. W 4f_{7/2} and O 1s binding energies of bulk and supported HPA

Catalyst	W 4f _{7/2}		O 1s	
	Binding energy (eV)	FWMH	Binding energy (eV)	FWMH
0.9HPW/TiO ₂	35.7	1.45	530.1 (59)	1.51
			531.4 (30)	1.75
			533.0 (11)	1.49
2.3HPW/TiO ₂	35.9	1.45	530.3 (55)	1.54
			531.3 (32)	1.82
			533.1 (13)	1.62
4.5HPW/TiO ₂	35.8	1.42	530.4 (67)	1.54
			531.3 (24)	1.56
			532.7 (9)	1.56
9.0HPW/TiO ₂	35.8	1.55	530.3 (57)	1.50
			531.3 (38)	1.81
			532.8 (5)	1.62
HPW	35.2 (82) 38.2 (18)	1.40 1.70	530.3 (54)	1.61
			531.7 (27)	1.89
			533.3 (19)	1.97
0.9HSiW/TiO ₂	35.8	1.48	530.1 (60)	2.11
			531.4 (32)	1.75
			533.0 (8)	1.49
2.3HSiW/TiO ₂	35.8	1.43	530.4 (76)	1.70
			531.6 (18)	1.62
			533.0 (6)	1.39
4.5HSiW/TiO ₂	35.8	1.42	530.3 (57)	1.53
			531.3 (32)	1.75
			533.1 (11)	1.62
9.0HSiW/TiO ₂	35.8	1.44	530.4 (68)	1.64
			531.3 (28)	1.75
			533.0 (4)	1.09
HSiW	35.2 (64) 37.2 (36)	1.46 2.03	530.2 (37)	1.45
			531.4 (35)	2.29
			533.1 (28)	2.13

Peak contribution (%) is between parentheses

The surface atomic W/Ti ratios calculated from the area of the XPS peaks (normalized to their corresponding atomic sensitivity factors) and the nominal W/Ti atomic ratios as a function of HPA loading are depicted in Figure 6.5. For $x\text{HPW}/\text{TiO}_2$ catalysts the surface atomic W/Ti ratio increases with the increasing HPA loading, reaching a plateau for HPW loading $\geq 2.3 \text{ KU nm}^{-2}$. For $x\text{HSiW}/\text{TiO}_2$ catalysts, the plateau is risen at 4.5 KU nm^{-2} ; however, the W/Ti atomic ratio increases more slowly for HSiW loadings higher than 2.3 KU nm^{-2} . These results suggest that HPAs remain well dispersed in the catalysts with HPA loadings $\leq 2.3 \text{ KU nm}^{-2}$, forming 3-dimensional clusters in the samples with higher HPA loadings. This is in agreement with the reported size of the Keggin unit of HPW between 1.0 - 1.5 nm [65, 132, 143], which determines the monolayer saturation at surface coverage between 1.0 - 0.4 KU nm^{-2} .

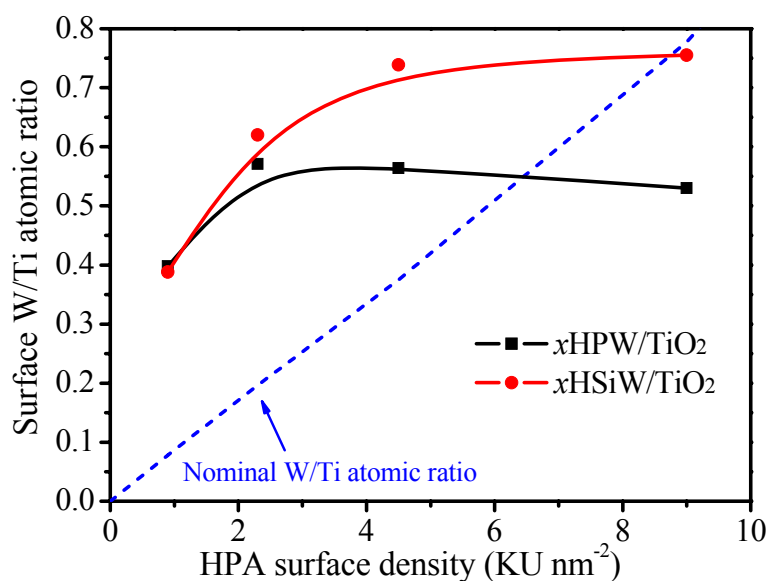


Figure 6.5. Variation of surface and nominal W/Ti atomic ratio as a function of the HPA loading for $x\text{HPW}/\text{TiO}_2$ and $x\text{HSiW}/\text{TiO}_2$ catalysts

6.3.2. Thermal stability

In order to study the thermal stability of all $x\text{HPA}/\text{TiO}_2$ catalysts, thermogravimetric analyses were carried out under air flow from room temperature to 1250 K. The thermograms (TGA) and derivative thermograms (DTG) for the HPW and HSiW-based catalysis are shown in Figure 6.6 and 6.7, respectively. All catalysts show a first weight loss process at temperatures below 373 K attributed to the removal of physisorbed water. It has been reported that the loss of physisorbed water in HPA-based catalysts leads to the formation of the relative stable hexahydrated structures; $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [60, 144]. In such hexahydrated structures H_2O molecules are located between the Keggin units forming hydrogen bonds with the acid protons by forming $[\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{OH}_2]$ ions [60, 72]. Supported HPA catalysts with HPA loadings $\geq 2.3 \text{ KU nm}^{-2}$ exhibit a second weight loss between 373 and 673 K, which corresponds to the removal of the 6 molecules of crystallization water, leading to anhydrous species: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$. In the catalysts with the lowest HPA loadings (0.9 KU nm^{-2}) this weight loss was not observed, it is due to the detection limits of the equipment. A further weight loss at $T > 673 \text{ K}$, only observed in the TGA and DTG profiles of the highly loaded $x\text{HPA}/\text{TiO}_2$, $x \geq 4.5$, which is attributed to the loss of constitutional water from $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ or $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$. This process leads to the complete deprotonation of the heteropoly acids yielding the anhydrous phases: $\text{PW}_{12}\text{O}_{38.5}$ and $\text{SiW}_{12}\text{O}_{38}$ [60, 144]. The complete decomposition of the HPA takes place at temperatures above 813 K. This process takes place without weight loss [60]. TGA analyses indicate that both bulk and supported HPAs are thermally stable at temperatures up to 723 K.

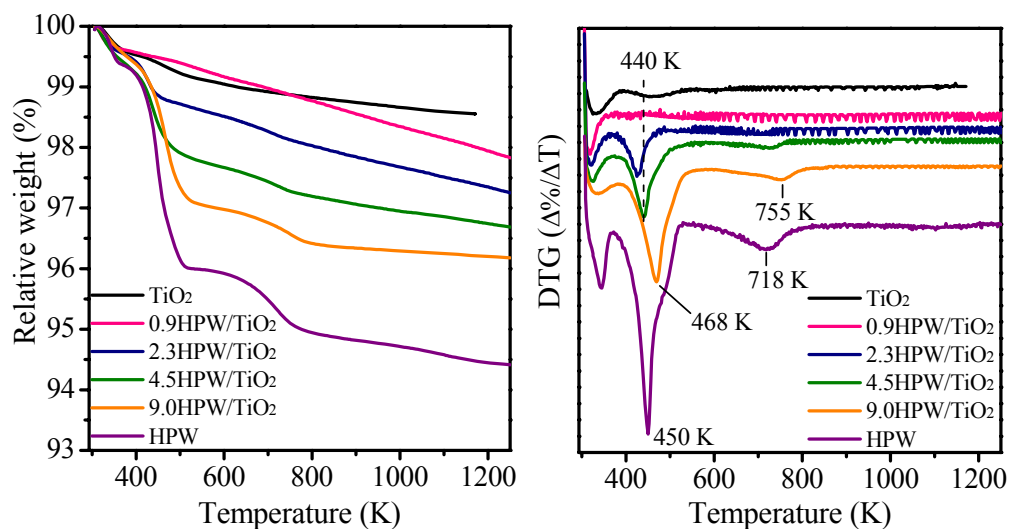


Figure 6.6. TGA and DTG profiles of bulk and supported HPW

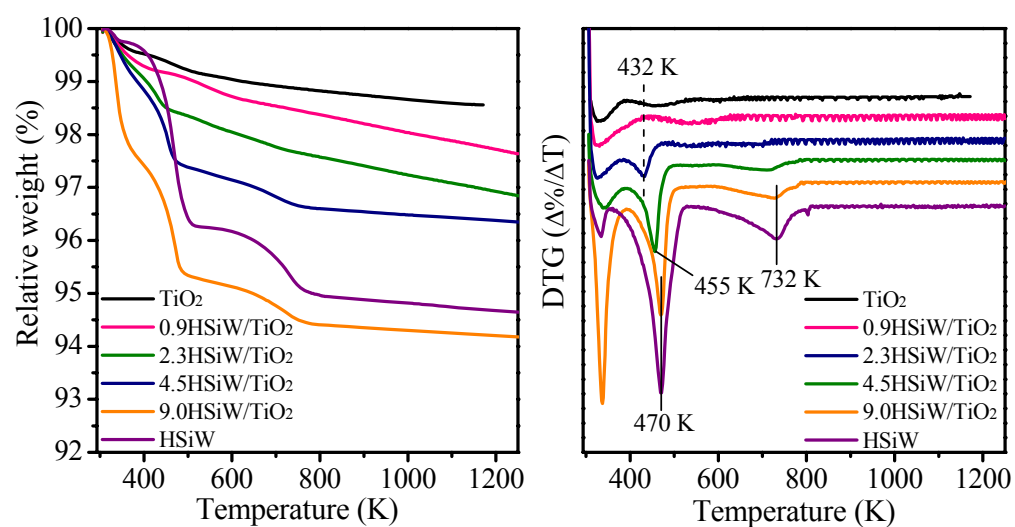


Figure 6.7. TGA and DTG profiles of bulk and supported HSiW

In order to determine the evolution of the crystal structure in the course of the thermal treatment, X-ray diffraction patterns of bulk HPW and 4.5HPW/TiO₂ catalysts treated *in situ* at increasing temperatures under N₂/O₂ (80/20) flow were recorded (Figure 6.8 and 6.9). Before the thermal treatment (298 K), HPW and 4.5HPW/TiO₂ catalysts show reflections assigned to the cubic structure of hexahydrated H₃PW₁₂O₄₀·6H₂O [62, 145], which remain visible at 373 K (Figure 6.8). The treatment of the bulk HPW at temperatures between 423 and 473 K, results in a progressive decrease of the intensity of the reflections of hexahydrated H₃PW₁₂O₄₀·6H₂O until their total disappearance at 473 K. At this temperature a set of new diffraction lines becomes visible. These diffraction lines at 10.8°, 21.5°, 26.4°, 30.5°, 35.9° and 39.1°, have been assigned to trihydrated H₃PW₁₂O₄₀·3H₂O [137]. Thermal treatment at 673 K results in the shifting of the diffraction peaks which also become less intense indicating the formation of a tetragonal phase of anhydrous H₃PW₁₂O₄₀ [62, 146]. This anhydrous H₃PW₁₂O₄₀ phase is stable within the temperature range between 623 and 823 K. Once supported, the evolution of HPW follows a different pattern as compared to bulk HPW. At temperatures ≥ 423 K, diffraction lines ascribed to HPW almost disappear from the diffractogram of 4.5HPW/TiO₂, and only weak reflections attributed to TiO₂ are observed. This fact indicates that the loss of water of crystallization is accompanied by an amorphization process of HPW when supported on TiO₂. Clearly, a lower temperature is required for the complete elimination of crystallization water from 4.5HPW/TiO₂ (≥ 423 K) than from HPW (> 473 K). Moreover, in the diffractogram of 4.5HPW/TiO₂ recorded at 823 K, diffraction lines of WO₃ can be slightly observed. The formation of WO₃ accounts to the collapse of the Keggin structure, suggesting that the Keggin structure in 4.5HPW/TiO₂ is not stable at $T \geq 823$ K.

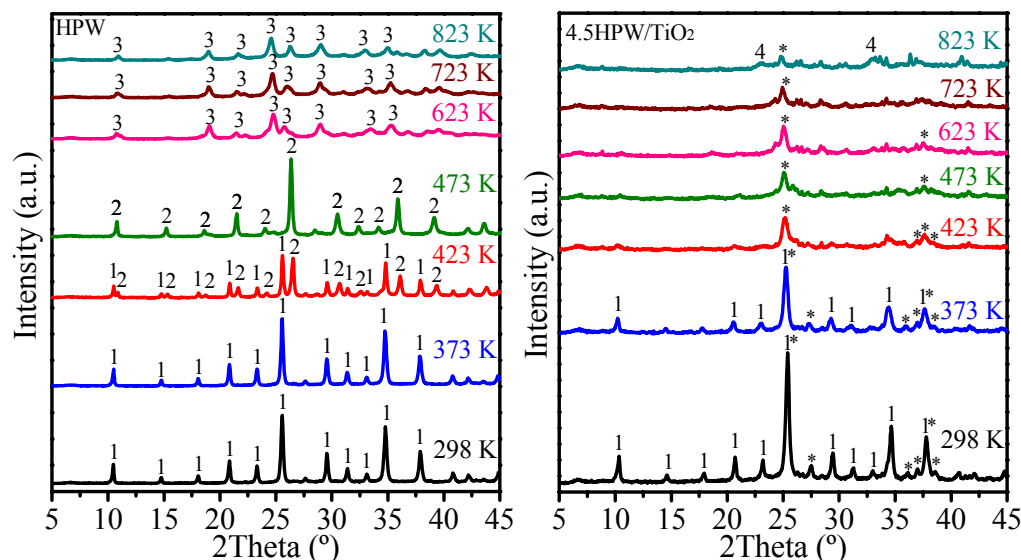


Figure 6.8. *In situ* XRD patterns of HPW and 4.5HPW/TiO₂ at different temperatures. Reflections of TiO₂ are marked as *. Numerical assignment for H₃PW₁₂O₄₀.*x*H₂O: (1) *x* = 6; (2) *x* = 3; (3) *x* = 0; and for (4) WO₃

Unlike for HPW and 4.5HPW/TiO₂, HSiW and 4.5HSiW/TiO₂ are still hydrated at 298 K, and their diffractograms show reflections at $2\theta = 8.1^\circ, 26.5^\circ, 28.4^\circ$ and 33.0° as it was described before. These reflections disappear completely of both HSiW and 4.5HSiW/TiO₂ diffractograms upon thermal treatment at 373 K, and more intense and sharp peaks at $10.2^\circ, 14.5^\circ, 17.8^\circ, 20.6^\circ, 23.0^\circ, 25.3^\circ, 29.3^\circ, 31.2^\circ, 32.9^\circ, 34.5^\circ$ and 37.7° are observed. These reflections arise from the structure of H₄SiW₁₂O₄₀.6H₂O as reported [147, 148]. Unlike for the HPW-based catalysts the reflections of the hexahydrated HSiW are the only observed in the spectra of bulk and supported HSiW at 423 K. This indicates that crystallization water is more strongly absorbed in HSiW than in HPW. Thermal treatment at 473 K of bulk HSiW leads to the appearance of new diffraction lines at $10.5^\circ, 21.1^\circ, 26.0^\circ$ and 35.5° . The similarity between the diffractograms of H₃PW₁₂O₄₀.3H₂O and that recorded for HSiW at 473 K, indicates

the formation of $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. To the best of our knowledge, this phase has not been identified by XRD hitherto. The diffractogram of HSiW at temperatures between 623 and 723 K show the reflections due to anhydrous $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$. Intense reflections of crystalline WO_3 at 23.0° , 23.7° , 33.3° , 33.8° and 41.4° , appear in the diffractogram of bulk HSiW at 823 K. The diffractograms of 4.5HSiW/ TiO_2 recorded between 473 and 723 K show very weak reflections of anhydrous $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$. Thermal treatment of supported HSiW at 823 K lead to the decomposition of the Keggin structure and the formation of crystalline WO_3 . These observations demonstrate that supporting both HPW and HSiW on TiO_2 leads to a more rapid destabilization of the Keggin structures during thermal treatments at elevated temperatures. It should be emphasized however, that HPW, HSiW and all xHPA/ TiO_2 are stable at temperatures ≤ 723 K.

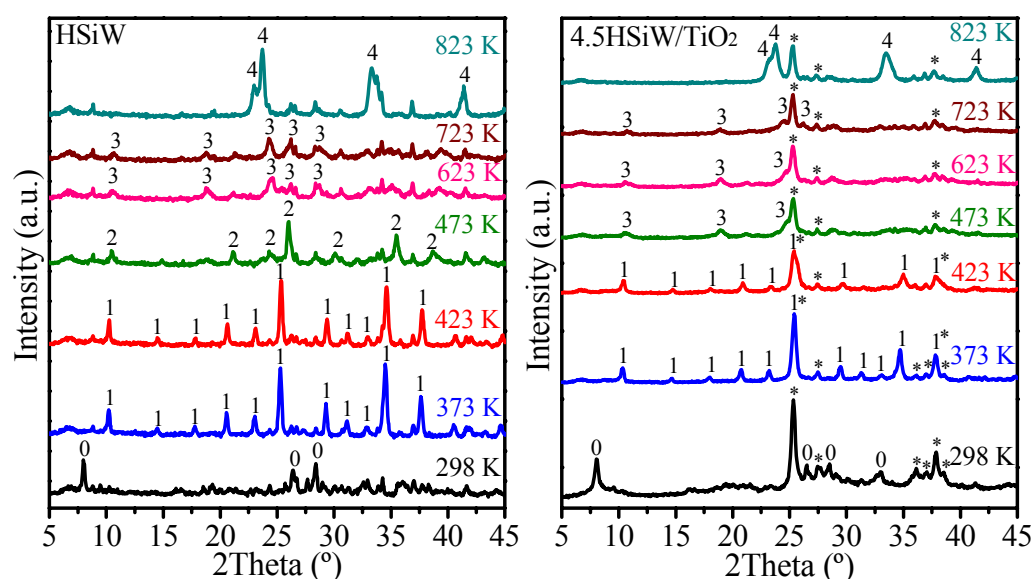


Figure 6.9. *In situ* XRD patterns of HSiW and 4.5HSiW/ TiO_2 at different temperatures. Reflections of TiO_2 are marked as *. Numerical assignment for $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$: (0) $x > 6$; (1) $x = 6$; (2) $x = 3$; (3) $x = 0$; and for (4) WO_3

To confirm whether dehydration of the HPAs is a reversible process, 4.5HPW/TiO₂ and 4.5HSiW/TiO₂ were also treated *ex situ* at different temperatures in air ambient, and then, the X-ray diffractograms were collected (Figure 6.10). Unlike for the *in situ* studies, the diffractograms of 4.5HPW/TiO₂ recorded at 473 and 673 K are identical, suggesting that the removal of crystallization water to form anhydrous H₃PW₁₂O₄₀ is a reversible process, and that the most stable phase of HPW on TiO₂ is the hexahydrated H₃PW₁₂O₄₀·6H₂O. At 773 K, besides the diffraction lines of the hexahydrated phase, reflections attributed to crystalline WO₃ are also observed in the diffractogram of 4.5HPW/TiO₂, indicating the coexistence of phases with the Keggin structure along with WO₃ coming from the decomposition of a fraction of the original HPA structure. On the other hand, thermal treatment between 298 and 673 K does not modify significantly the diffractograms, and only the reflections of the highly hydrated H₄SiW₁₂O₄₀·*x*H₂O (*x* > 6) are observed. This suggests that for 4.5HSiW/TiO₂ the most stable phase is the highly hydrated HSiW. The complete decomposition of the structure after heating 4.5HSiW/TiO₂ at 773 K leads to intense reflections assigned to crystalline WO₃.

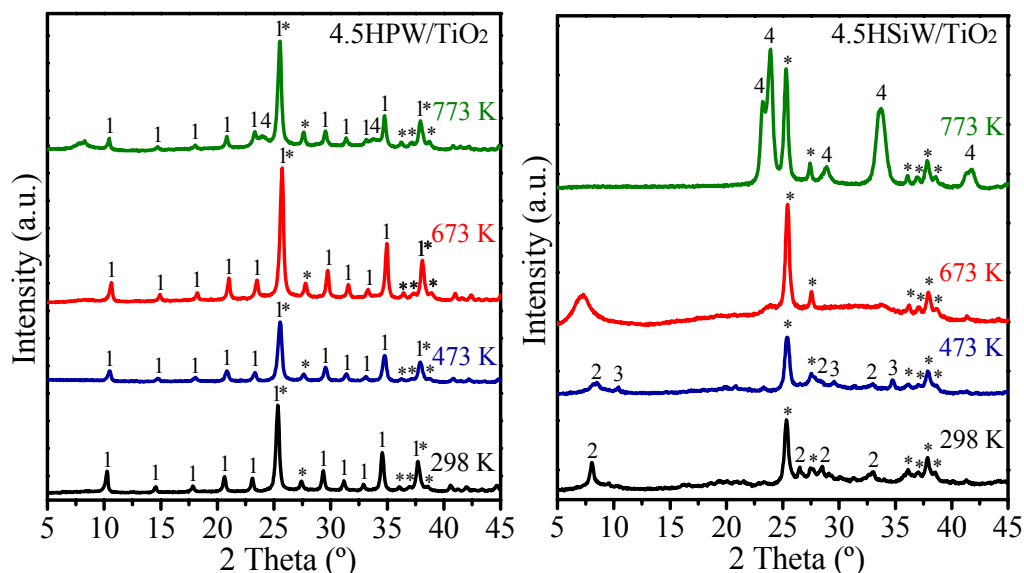


Figure 6.10. XRD patterns of 4.5HPW/TiO₂ and 4.5HSiW/TiO₂ treated at different temperatures in air ambient. Reflections of TiO₂ are marked as *. Numerical assignment for H₃PW₁₂O₄₀.xH₂O: (1) $x = 6$; for H₄SiW₁₂O₄₀.xH₂O: (2) $x > 6$; (3) $x = 6$; and for (4) WO₃

Figure 6.11 shows the Raman spectra (between 700 and 1200 cm⁻¹) of 4.5HPW/TiO₂ and 4.5HSiW/TiO₂ recorded after thermal treatment in air at different temperatures. The spectra of 4.5HPW/TiO₂ untreated and treated at 473 K show intense bands at 1007, 991 and 982 cm⁻¹ ascribed to $\nu_s(\text{W}=\text{O}_t)$, $\nu_{as}(\text{W}=\text{O}_t)$ and $\nu(\text{P}-\text{O}_a)$ in the Keggin structure, respectively [140]. The thermal treatment of 4.5HPW/TiO₂ at temperatures ≥ 673 K leads to a marked decrease of the intensity of the bands of the Keggin structure and the appearance of a new band at 1019 cm⁻¹. This latter band becomes more intense as the temperature of the treatment increases. This band can be assigned to lacunary species [PW₁₁O₃₉]⁻⁷ formed by partial decomposition of the Keggin structure [149]. Additionally, the spectrum of 4.5HPW/TiO₂ treated at 773 K shows a broad band at 802 cm⁻¹ assigned to WO₃ crystallites, resulting from the

decomposition of the Keggin structure, in agreement with *in situ* and *ex situ* XRD results. The spectrum of untreated 4.5HSiW/TiO₂ shows bands at 999 and 975 cm⁻¹ attributed to $\nu_s(\text{W}=\text{O}_t)$ and $\nu_{as}(\text{W}=\text{O}_t)$, respectively. The intensity of these bands decreases with the treatment of 4.5HSiW/TiO₂ at increasing temperatures. After treatment at 673 K, a band at 1016 cm⁻¹ is observed and assigned to partial decomposition of Keggin structure. When 4.5HSiW/TiO₂ is treated at 773 K, the bands of the Keggin structure disappear, and only a band ascribed to crystalline WO₃ at 798 cm⁻¹ is observed. This evidences the complete decomposition of the Keggin structure in 4.5HSiW/TiO₂ when treated at $T \geq 773$ K.

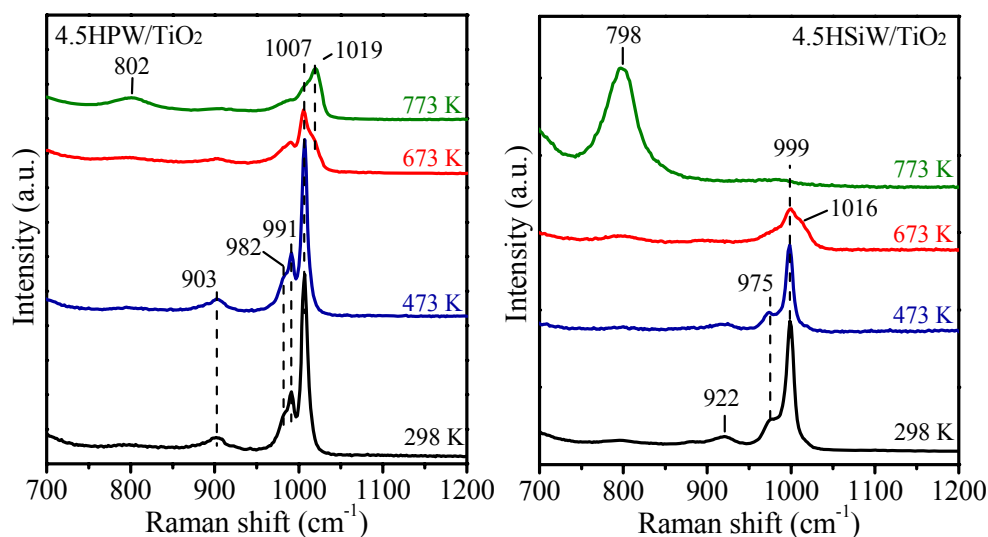


Figure 6.11. Raman spectra of 4.5HPW/TiO₂ and 4.5HSiW/TiO₂ treated at different temperatures in air ambient

The catalysts treated at 773 K were analyzed by XPS. Figure 6.12 shows the spectra of the W 4f core-level region for both 4.5HPW/TiO₂_773K and 4.5HSiW/TiO₂_773K. The W 4f_{7/2} peak appears at 35.7 eV, the same position than that observed for the fresh samples (Figures 6.3 and 6.4). The binding energies of W 4f_{7/2} and O 1s core-level peaks and the surface W/Ti ratios are shown in Table 6.3. The

thermal treatment does not modify the surface W/Ti atomic ratio of 4.5HPW/TiO₂, but it decreases considerably for that of 4.5HSiW/TiO₂ after at 773 K, which becomes very close to the nominal value of 0.375. This suggests that the thermal decomposition of the Keggin structure originates large WO₃ crystallites with low dispersion on TiO₂.

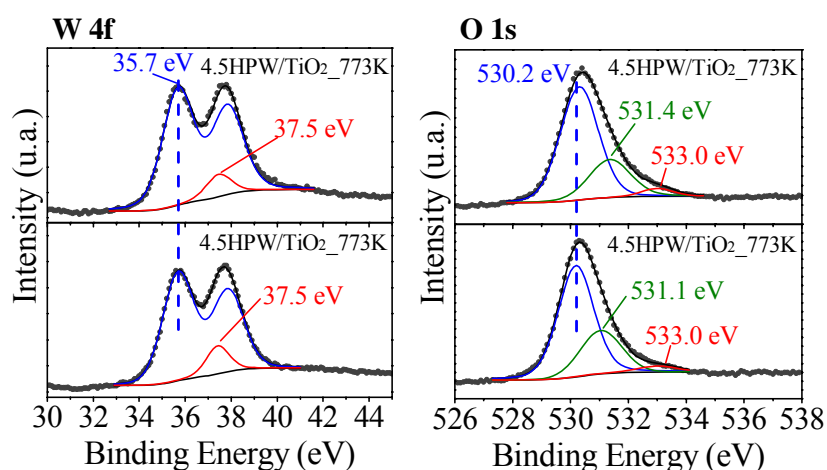


Figure 6.12. X-ray photoelectron spectra of W 4f and O 1s regions for 4.5HPW/TiO₂_773K and 4.5HSiW/TiO₂_773K

Table 6.3. W 4f_{7/2} and O 1s binding energies and surface W/Ti atomic ratios of treated at 773 K 4.5HPW/TiO₂ and 4.5HSiW/TiO₂ catalysts

Catalyst	W 4f _{7/2}		O 1s		Surface W/Ti atomic ratio
	Binding energy (eV)	FWMH	Binding energy (eV)	FWMH	
4.5HPW/TiO ₂ _773K	35.7	1.58	530.3 (70)	1.56	0.560
			531.4 (26)	1.69	
			533.0 (4)	1.32	
4.5HSiW/TiO ₂ _773 K	35.9	1.62	530.2 (69)	1.45	0.349
			531.1 (28)	1.69	
			533.0 (3)	1.22	

Peak contribution (%) is between parentheses

6.3.3. Identification and quantification of the acid sites

The acid properties of HPA-based catalysts have been assessed by using NH_3 as a probe molecule. Ammonia was selected as probe molecule since it allows for the evaluation of both the surface and bulk acidity of the HPAs [64]. Figure 6.13 shows the TPD- NH_3 profiles for the bulk and TiO_2 supported HPW and HSiW catalysts. The ammonia desorption profiles for TiO_2 and $0.9\text{HPA}/\text{TiO}_2$ show broad envelope at temperatures below 700 K, ascribed to ammonia adsorbed on acid sites of weak and intermediate strength. Nevertheless, the amount of adsorbed ammonia on TiO_2 and on $0.9\text{HPA}/\text{TiO}_2$ is almost negligible as compared to that at on the catalysts with HPA loadings $\geq 2.3 \text{ KU nm}^{-2}$. The TPD- NH_3 profiles of the samples with higher HPA loadings show similar low intense ammonia desorption between 400 and 700 K, and a large desorption peak at higher temperatures, 787-840 K. The intensity of the latter desorption peak increases as the HPA loading increases. It should be noticed that these temperatures are very close to the temperature at which the Keggin structure collapses as deduced by *in situ* XRD and TGA analyses, and they agree with the reported temperatures at which Keggin HPAs lose all of their acidic protons [59, 60]. This observation indicates that the acidity of the Keggin structures is very high, and as a consequence, NH_3 desorption is only possible after the Keggin structure collapses. Nevertheless, the TPD- NH_3 experiments indicate the presence of strong acid sites on the samples with loadings $\geq 2.3 \text{ KU nm}^{-2}$. Alas, a precise quantification of the number of acid sites is not possible by TPD- NH_3 due to the insufficient thermal stability of the HPAs.

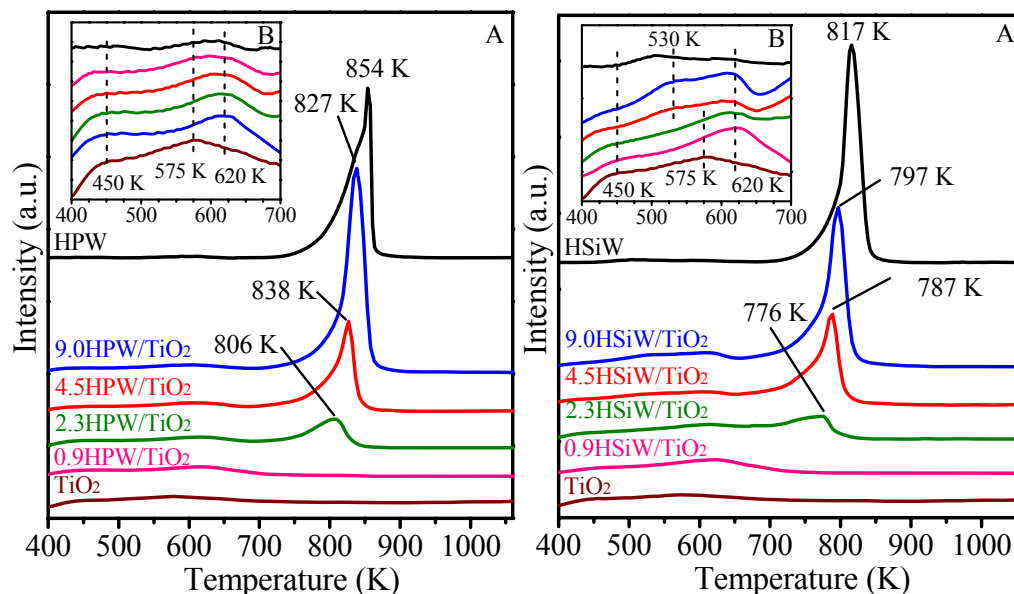


Figure 6.13. TPD- NH_3 profiles of TiO_2 , bulk HPA and $x\text{HPA}/\text{TiO}_2$ catalysts (A) and magnification of the region between 400 and 700 K (B)

The $4.5\text{HPW}/\text{TiO}_2$ and $4.5\text{HSiW}/\text{TiO}_2$ catalysts treated in air at 773 K were also studied by TPD- NH_3 ; the desorption profiles are shown in Figure 6.14. The intense peak observed in the profile of untreated $4.5\text{HPW}/\text{TiO}_2$ at 827 K shifts to 789 K and its intensity decreases after treatment at 773 K. This peak corresponds to desorption of NH_3 adsorbed on the Keggin structure, indicating that this structure remains in the catalysts after the treatment. On the other hand, after thermal treatment in air at 773 K of $4.5\text{HSiW}/\text{TiO}_2$ no desorption peak was detected above 613 K, which agree with the complete decomposition of the Keggin structure observed by XRD. At temperatures below 700 K, only small modifications were observed after thermal treatment of both samples.

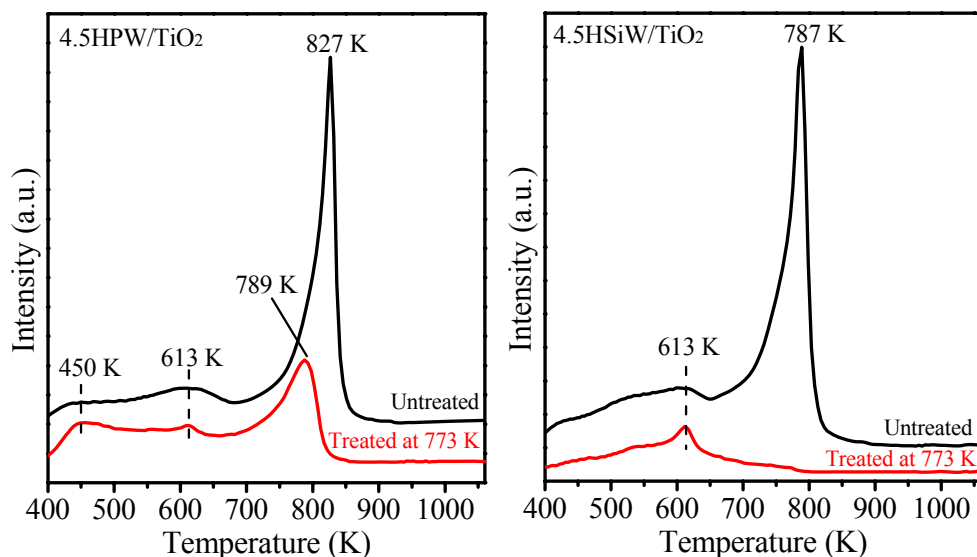


Figure 6.14. TPD-NH₃ profiles for untreated and treated at 773 K in air 4.5HPW/TiO₂ and 4.5HSiW/TiO₂

The irreversible adsorption of NH₃ on the HPA catalysts prevents the accurate quantification of the acid sites by TPD-NH₃. Consequently, the density of acid sites has been determined by recording NH₃ adsorption isotherms at 373 K. Previous to recording the NH₃ isotherms, the catalysts were pretreated at 473 K in vacuum overnight. Then, the first NH₃ adsorption isotherm was recorded. It should be noted that this first isotherm includes the contribution from chemisorbed and physisorbed NH₃. Then, the catalyst was evacuated at 373 K in vacuum for 4 h in order to remove physisorbed NH₃, and subsequently, a second adsorption isotherm was measured under the same conditions. The second adsorption accounts exclusively for physisorbed NH₃. Therefore, the amount of chemisorbed NH₃ on the catalyst surface can be estimated by calculating the difference between the first and the second NH₃ isotherms. As an example, the isotherms measured for 4.5HPW/TiO₂ are shown in

Figure 6.15. It can be observed that the volume of chemisorbed NH₃ reaches a plateau at increasing pressures, indicating that the vapor monolayer is reached.

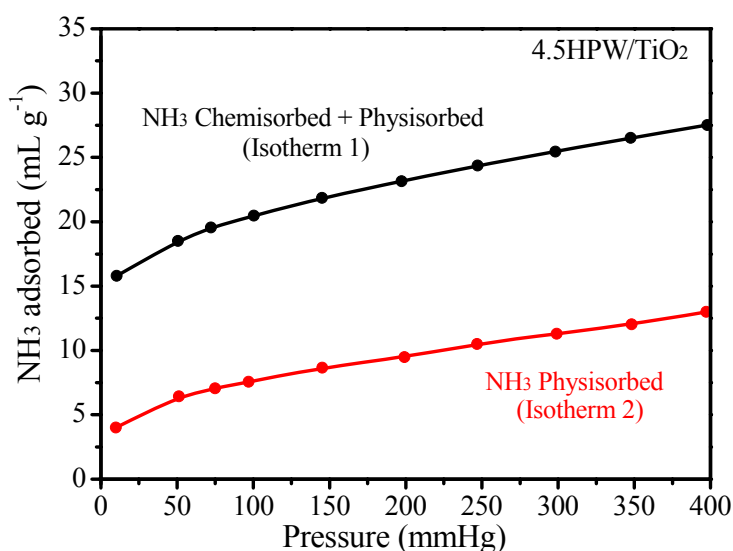


Figure 6.15. Ammonia adsorption isotherms of 4.5HPW/TiO₂ catalyst

The amount of chemisorbed NH₃ (mmol g⁻¹) at the monolayer coverage may be taken as a measure of the number of acid sites on the catalyst. The results are shown in Table 6.4 and clearly show that supporting HPA on TiO₂ leads to a decrease of the total number of acid sites per gram of catalyst for all loadings. The number of acid sites has been also expressed per gram of heteropoly acid (Table 6.4 and Figure 6.16). 0.9HPW/TiO₂ and 0.9HSiW/TiO₂ catalysts exhibit the highest concentration of acid sites per mass of HPA, probably due to the contribution of acid sites from the support since monolayer is not reached. However, when the monolayer is exceeded, the normalized density of acid sites reaches a steady value, which corresponds well with the density of acid sites on the bulk HPA.

The catalysts 4.5HPW/TiO₂ and 4.5HSiW/TiO₂ treated at 773 K were also studied by NH₃ adsorption isotherms. The number of acid sites in both samples decreases after the thermal treatment. This effect is more severe in 4.5HSiW/TiO₂, due to the complete decomposition of the Keggin structure, which is the responsible for the high density of acid sites of HPA-based catalysts.

Table 6.4. Density of acid sites on the surface of TiO₂, unsupported and supported HPA catalysts

Catalyst	Chemisorbed	Chemisorbed
	NH ₃ (mmol g _{cat} ⁻¹)	NH ₃ (mmol g _{HPA} ⁻¹)
TiO ₂	0.080	--
0.9HPW/TiO ₂	0.122	0.642
2.3HPW/TiO ₂	0.171	0.462
4.5HPW/TiO ₂	0.249	0.470
9.0HPW/TiO ₂	0.276	0.394
HPW	0.390	0.390
0.9HSiW/TiO ₂	0.128	0.674
2.3HSiW/TiO ₂	0.199	0.538
4.5HSiW/TiO ₂	0.274	0.517
9.0HSiW/TiO ₂	0.363	0.497
HSiW	0.512	0.512
4.5HPW/TiO ₂ _773 K	0.202	0.381
4.5HSiW/TiO ₂ _773 K	0.055	0.104

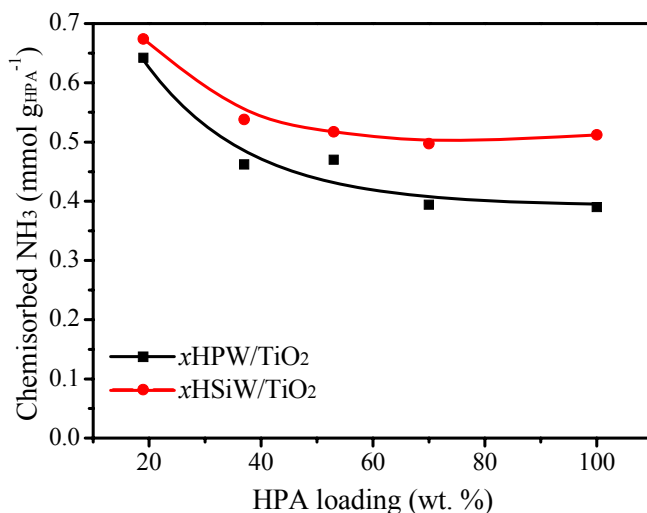


Figure 6.16. Acid sites density per HPA gram for HPA and $x\text{HPA}/\text{TiO}_2$

The nature of the acidity in bulk and supported HPA has been further investigated by DRIFT spectroscopy by using NH_3 as a probe molecule. The $3500\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ region of the spectra of adsorbed NH_3 on $x\text{HPW}/\text{TiO}_2$ and $x\text{HSiW}/\text{TiO}_2$ at 373 K are shown in Figure 6.17 and 6.18, respectively. The spectra of the bare support TiO_2 , HPW and HSiW are also shown in the same figures for comparison. The spectrum for TiO_2 shows intense structural bands between 1200 and 700 cm^{-1} , which overlap with the fingerprint region of the Keggin structure [143]. As a consequence, the identification of the vibrations associated to Keggin anion is not straightforward. Nevertheless, for the catalysts with HPW loadings above 2.3 KU nm^{-2} the typical IR bands of the Keggin structure are clearly observed. The spectra of HPW, HSiW and $x\text{HPA}/\text{TiO}_2$ show bands at 1425 and $1682\text{--}1664\text{ cm}^{-1}$, which are assigned to the deformation modes $\delta_s(\text{NH}_4^+)$ and $\delta_{as}(\text{NH}_4^+)$ of protonated ammonia on Brønsted acid sites [94, 102, 150, 151]. Additionally, in the N-H stretching region, three characteristic bands of ammonia adsorbed on Brønsted acid sites as NH_4^+ species are observed at 3232 , 3047 and 2815 cm^{-1} . The characteristic bands of the stretching and deformation vibrations of adsorbed NH_4^+ species are not observed in the spectrum of

TiO₂. On the other hand, coordinatively adsorbed NH₃ on Lewis acid sites can be identified through the asymmetric and symmetric NH₃ deformation bands near 1600 cm⁻¹ and within the 1350-1100 cm⁻¹ region, respectively [94, 102, 150]. The spectra recorded for the supported catalysts show a band at 1235-1243 cm⁻¹ ascribed to the $\delta_s(\text{NH}_3)$ mode of ammonia adsorbed on Lewis acid sites. Remarkably, the intensity of this band increases as the HPA content in the catalysts decreases. Since the bulk HPAs show no bands indicative of the presence of Lewis acidity, the presence of Lewis acid sites on the *x*HPA/TiO₂ may be related to the interaction between HPA and support. It has been reported that the position of the $\delta_s(\text{NH}_3)$ band is sensitive to the Lewis acid strength of the adsorbing sites, shifting at higher frequencies for stronger Lewis acid sites [94]. In the spectrum of TiO₂ the band associated to the $\delta_s(\text{NH}_3)$ mode appears at 1151 cm⁻¹. This frequency is significantly lower than that recorded for the supported HPAs at 1235-1243 cm⁻¹, evidencing that the Lewis acid sites on the *x*HPA/TiO₂ are stronger than on TiO₂. This observation also suggests the existence of a TiO₂-HPA interaction.

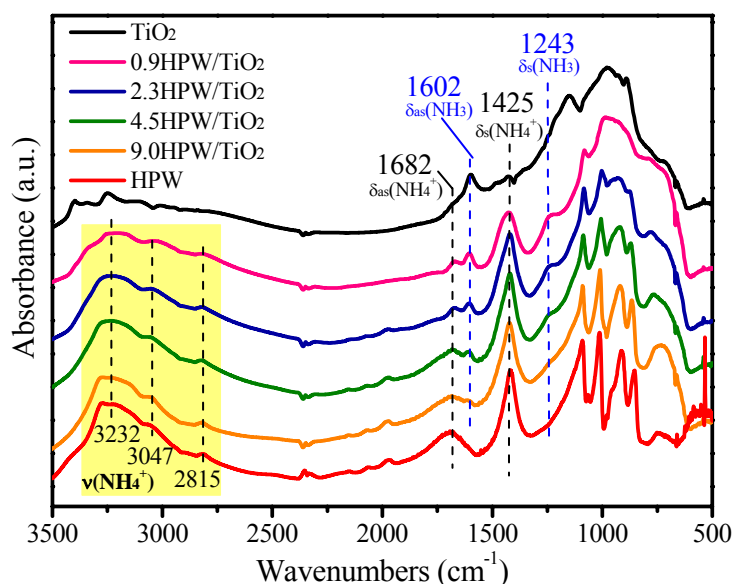


Figure 6.17. DRIFT spectra of chemisorbed NH₃ at 373 K on TiO₂, HPW and xHPW/TiO₂ catalysts

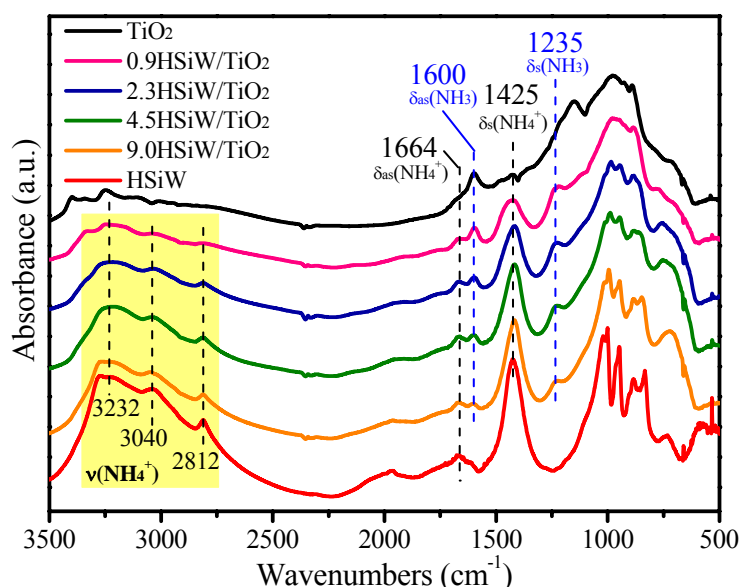


Figure 6.18. DRIFT spectra of chemisorbed NH₃ at 373 K on TiO₂, HSiW and xHSiW/TiO₂ catalysts

The acidity of the bulk and supported HPA catalysts was also studied by solid ¹H-NMR. This technique provides useful information about the nature of the protons in supported HPA. However, unlike other materials such as zeolites [152], the relationship between acid strength and proton chemical shifts is not straightforward for HPW-based catalysts. This is because of the high mobility of the protons in HPAs arising as a consequence of the hydrogen bonding with water molecules [153]. Figure 6.19 shows the ¹H-NMR spectra of supported and unsupported HPA catalysts. Bulk HPA and supported HPAs with loading above 2.3 KU nm⁻² exhibit a strong signal at ca. 9.0 ppm, which is attributed to protons of anhydrous heteropoly acids such as H₃PW₁₂O₄₀ and H₄SiW₁₂O₄₀ [73, 140]. These protons are usually called “isolated acidic protons”, since they have no hydrogen bonds with water molecules. Its position

becomes slightly modified with the amount of water in the sample. Additionally, the spectra of 2.3HPW/TiO₂ and 2.3HSiW/TiO₂ show a signal at 7.8 ppm overlapping with the signal at ca. 9.0 ppm. 0.9HPW/TiO₂ and 0.9HSiW/TiO₂ catalysts show a chemical shift even lower, at 6.5 ppm. This indicates a different chemical structure of the protons in these catalysts, probably due to the interaction of HPA with the support [154, 155]. It has been proposed for low loading SiO₂ supported HPA [155, 156] that the HPW protons are likely to be located on the neighbouring oxygen atoms of the support, which are more basic than the outer oxygen atoms of the Keggin anion. Likewise, the signals at 7.8 and 6.5 ppm observed for the catalysts with low HPA loading (≤ 2.3 KU nm⁻²), may be due to protons of the HPA interacting with TiO₂ surface.

The ¹H-NMR spectra of 4.5HPW/TiO₂ and 4.5HSiW/TiO₂ after thermal treatment at 773 K are shown in Figure 6.20. The signal at ca. 9.0 ppm attributed to protons in anhydrous HPA disappears in the spectra of treated samples, suggesting that the chemical structure of the protons has changed. The spectrum of 4.5HPW/TiO₂_773K shows a signal at 7.9 ppm assigned to protons of HPW interacting with the support. A shoulder at 2.3 ppm is also observed, probably of protons in the crystallites of WO₃ formed during the thermal treatment. On the other hand, the spectrum of 4.5HSiW/TiO₂_773K shows two intense peaks at 7.0 and 1.8 ppm attributed to protons in HPA interacting with the support and in WO₃, respectively.

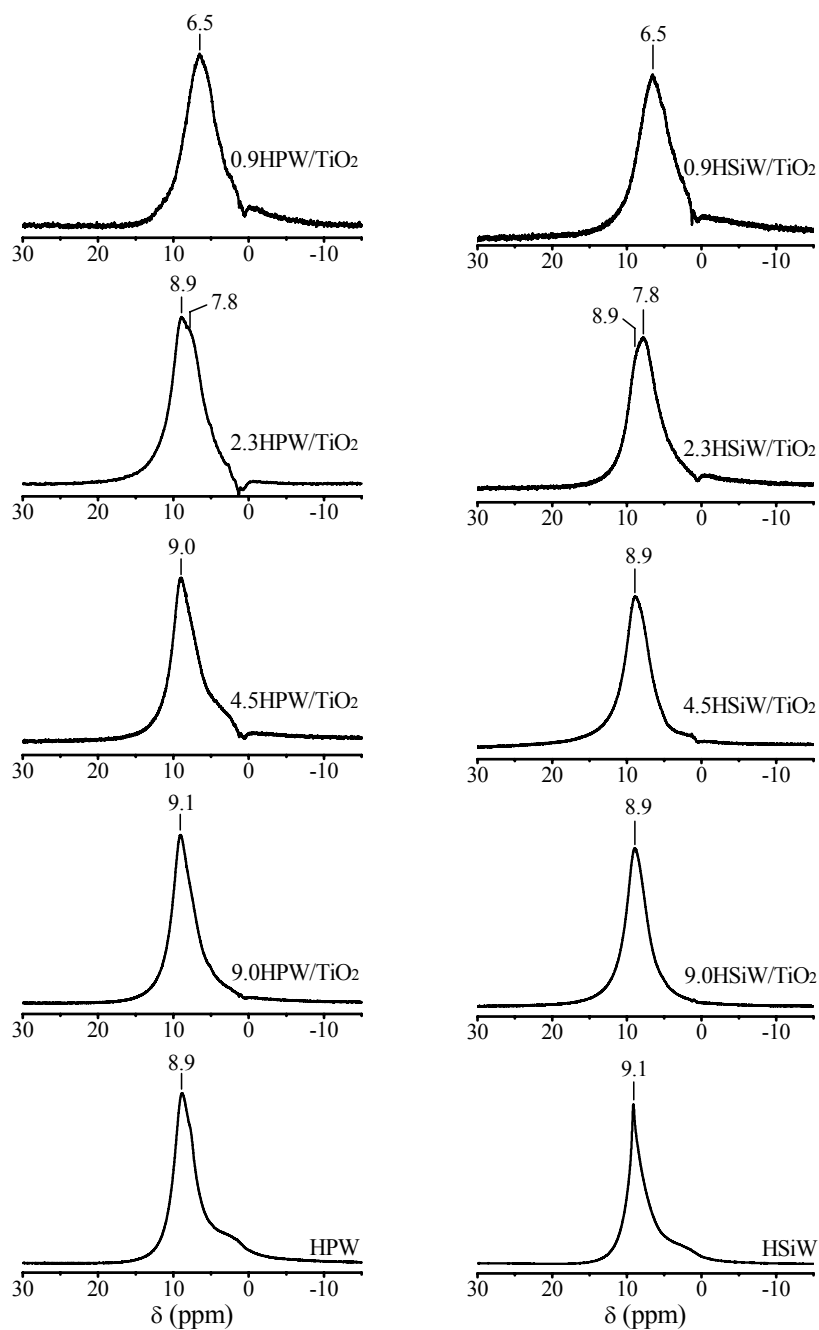


Figure 6.19. ¹H-NMR spectra of unsupported and supported HPAs

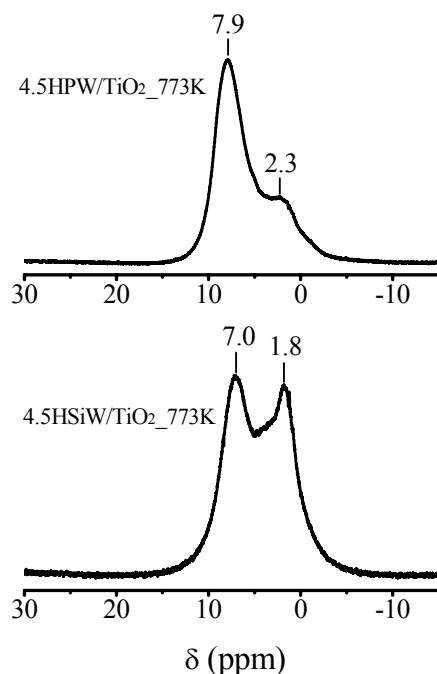


Figure 6.20. ^1H -NMR spectra of treated at 773 K 4.5HPW/ TiO_2 and 4.5HSiW/ TiO_2

6.3.4. Performance for the methanol dehydration reaction

6.3.4.1. Catalytic test in a fixed bed reactor

The catalytic activity of HPW, HSiW and xHPA/ TiO_2 for the methanol dehydration reaction was measured in a fixed bed continuous flow reactor. The catalytic bed is formed by mixing 0.2 g of catalysts with 2.0 g of SiC (0.25-.30 mm pellet size) to avoid hot spots. Previous to the catalytic tests, the catalysts were pretreated at 493 K in a current of N_2 during 1 h within the reactor. The reaction was performed at atmospheric pressure and 16.7 vol.% methanol in N_2 feed and space velocity of $14400 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ at temperatures between 413 and 453 K. Under these

experimental conditions, the TiO₂ support is not active. The methanol conversion values obtained with bulk and TiO₂ supported HPW and HSiW catalysts as a function of the reaction temperature are shown in Figure 6.21. As expected, increasing the reaction temperature leads to an increase in the conversion of methanol for all tested catalysts. Remarkably, the selectivity to DME is 100 % at any temperature for all HPA catalysts. Among the supported HPA catalysts, 0.9HPW/TiO₂ and 0.9HSiW/TiO₂ show the lowest methanol conversion values. Nevertheless, the rest of supported HPAs present higher conversions of methanol, which is independent on the HPA content of the catalyst. It should be emphasized that bulk HPAs show lower conversion of methanol than $x\text{HPW}/\text{TiO}_2$ ($x \geq 2.3$). These results suggest that, in spite of large HPA crystallites are formed on supported HPA catalysts with high loading, their catalytic activity differ from that of the bulk HPA. The Table 6.5 shows selected data of catalytic performance at 453 K.

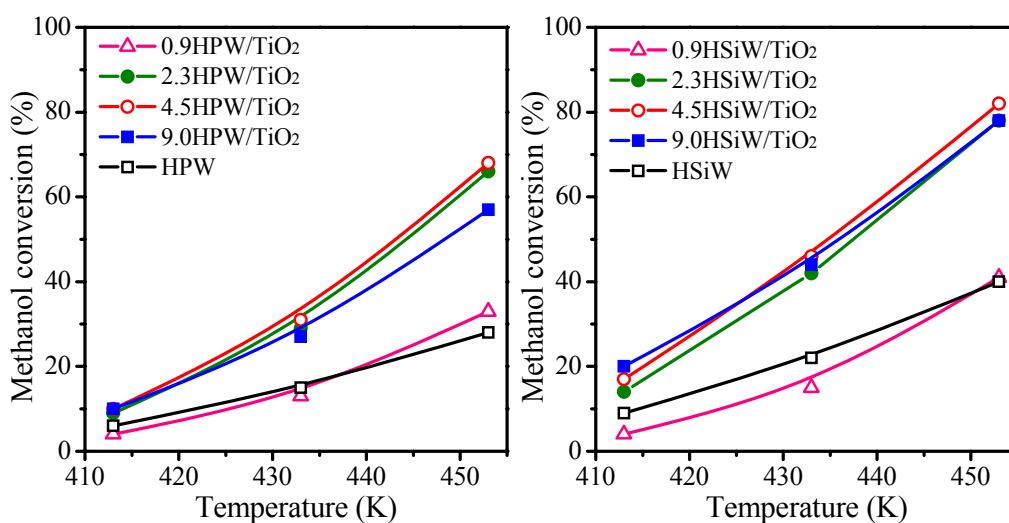


Figure 6.21. Methanol conversion at different temperatures for bulk and $x\text{HPA}/\text{TiO}_2$ (atmosphere pressure, 16.7 % methanol, space velocity = $14400 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$)

Table 6.5. Catalytic performance of bulk and *x*HPA/TiO₂ at 453 K after 8 h

Catalyst	Methanol conversion (%)	Methanol conversion rate (mmol _{MeOH} h ⁻¹ g ⁻¹)	TOF (h ⁻¹)	Carbon balance (%)
0.9HPW/TiO ₂	33	17	141	1.03
2.3HPW/TiO ₂	66	35	203	0.94
4.5HPW/TiO ₂	68	35	142	0.91
9.05HPW/TiO ₂	57	30	108	0.90
HPW	28	15	37	0.92
0.9HSiW/TiO ₂	41	21	166	0.90
2.3HSiW/TiO ₂	78	41	204	0.89
4.5HSiW/TiO ₂	82	43	157	0.89
9.0HSiW/TiO ₂	78	41	113	0.89
HSiW	40	21	42	1.02
4.5HPW/TiO ₂ _773 K	70	37	182	1.01
4.5HSiW/TiO ₂ _773 K	2	1	22	0.95

Methanol turnover frequency (TOF) values were calculated by using the number of acid sites determined from the ammonia adsorption isotherms. Figure 6.22 depicts the evolution of the TOF values at 453 K as a function of HPA loadings. TOF values increase as the HPA loading increase, reaching a maximum value for the catalysts containing 37 wt. % of HPA (2.3HPA/TiO₂). This observation applies both to the HPW and HSiW-based catalysts. The deposition of higher amounts of HPA leads to a progressive decrease of the TOF value. These results illustrate the superior intrinsic activity for methanol dehydration of the acid sites in 2.3HPW/TiO₂ and 2.3HSiW/TiO₂ as compared to that shown by the other catalysts in the series.

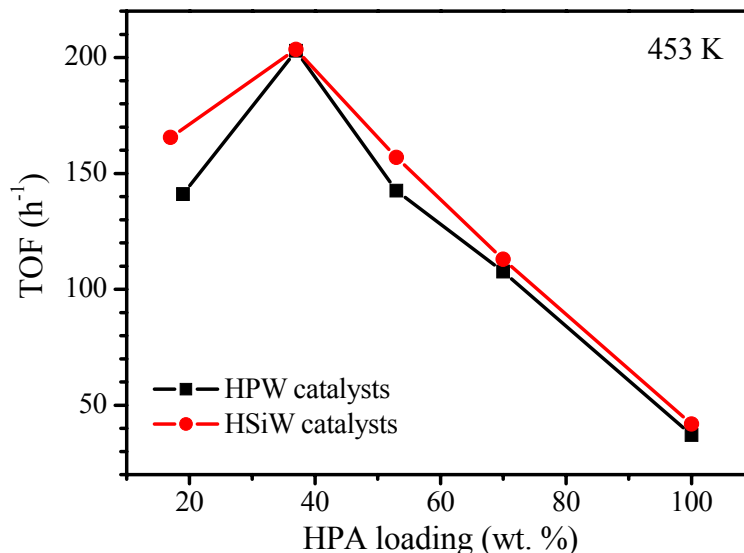


Figure 6.22. Methanol turnover frequency (TOF) at 453 K as a function of HPA loading (atmosphere pressure, 16.7 % methanol, space velocity = 14400 cm³ h⁻¹ g_{cat}⁻¹)

The catalytic activities of 4.5HPW/TiO₂_773K and 4.5HSiW/TiO₂_773K are shown in Figure 6.23. The catalyst 4.5HSiW/TiO₂_773K is inactive up to 473 K, and at higher temperatures (473 - 493 K) the methanol conversion is lower than 10 %. The very low catalytic performance is due to the complete decomposition of the Keggin structure which involves the loss of the acid sites. However, 4.5HPW/TiO₂_773K exhibits the same methanol conversion than that of the untreated 4.5HPW/TiO₂. This results is remarkable since as show in the previous sections, the Keggin structure in 4.5HPW/TiO₂_773H has been partially destroyed, and the number of acid sites has been reduced.

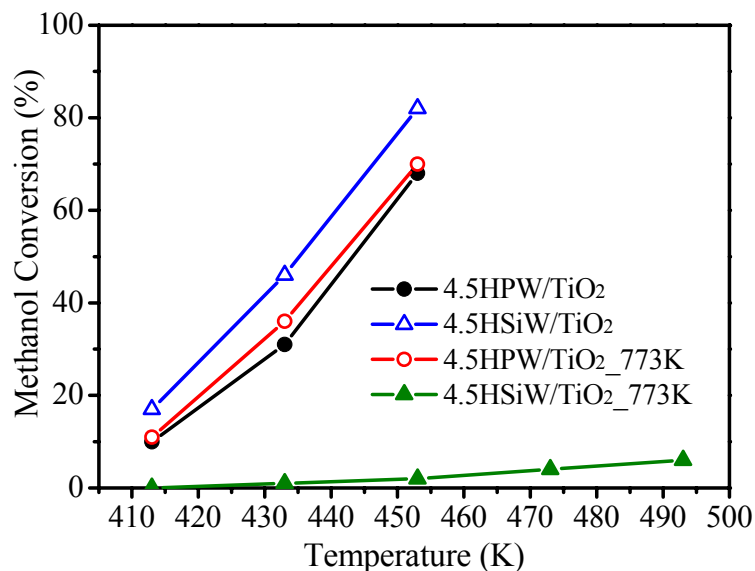


Figure 6.23. Methanol conversion as a function of reaction temperature for untreated and treated at 773 K 4.5HPW/TiO₂ and 4.5HSiW/TiO₂

To examine the catalyst stability with time on stream, the reaction was carried out with 4.5HSiW/TiO₂ for 70 h. The reaction temperature was 453 K during the first 24 hours, and 433 K for rest of the test. The evolution of the conversion with time is illustrated in Figure 6.24. The conversion remains stable at 80 % and 41 % at 453 and 433 K, respectively. These results indicate that no deactivation of the catalyst occurs under the reaction conditions used.

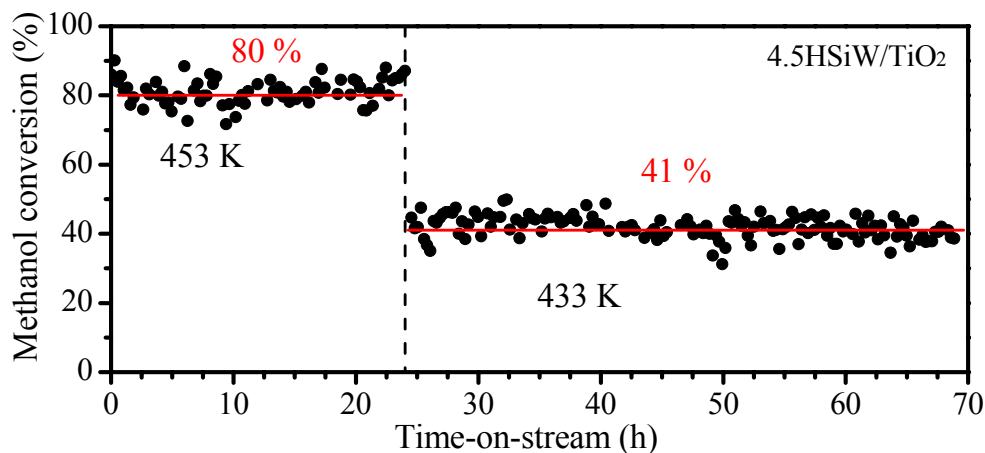


Figure 6.24. Methanol conversion as a function of the time-on-stream for 4.5HSiW/TiO₂

6.3.4.2. *In situ* DRIFTS coupled MS spectrometry studies of methanol adsorption and reaction

DRIFT spectroscopy was used to gain information about the course of the reaction, specifically about the nature and evolution of the intermediate species formed on the catalysts surface during the adsorption and dehydration of methanol. Simultaneous detection and identification of eluting gases from infrared cell was carried out by mass spectrometry, while the infrared spectra were recorded. The catalysts selected for this study were HSiW and 4.5HSiW/TiO₂, given their high catalytic performance and stability for the methanol dehydration reaction. Before the experiment, the catalysts were pretreated at 493 K in a current of He (20 mL min⁻¹) during 30 min. Methanol was introduced into the DRIFT cell by bubbling He (20 mL min⁻¹) through a glass saturator filled with methanol at room temperature. Figure 6.25 shows the spectra of adsorbed methanol on 4.5HSiW/TiO₂ at 413 K and different adsorption times. 3100-2800 cm⁻¹ region of the DRIFT spectra contains the characteristic bands of the C-H stretching mode of methoxy species and/or

undissociated methanol [157]. The spectrum recorded before methanol adsorption ($t = 0$) on 4.5HSiW/TiO₂ shows a band at 1621 cm⁻¹, which is ascribed to the $\delta(\text{H}_2\text{O})$ mode of physisorbed water [158] which remains even after thermal treatment at 413 K. Noticeable this band disappears upon the contact with methanol, indicating that the methanol molecules replace water molecules into the Keggin structure. The spectrum of HSiW also shows the presence of H₂O. In this case, however, the band appears at 1720 cm⁻¹ and is assigned to $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)$ [131]. Remarkably, the band remains visible after methanol adsorption although its intensity decreases. The shifting of the H₂O band from 1621 to 1720 cm⁻¹ suggests that water is strongly adsorbed in bulk HSiW, due to the formation of hydrogen bridging with the protons of the Keggin structure. Selected masses in the effluent gas were continuously recorded by mass spectrometry during the methanol adsorption/reaction (Figure 6.26). The main products detected after methanol admission by MS are DME and H₂O in both catalysts. Also CH₄ is detected especially with HSiW.

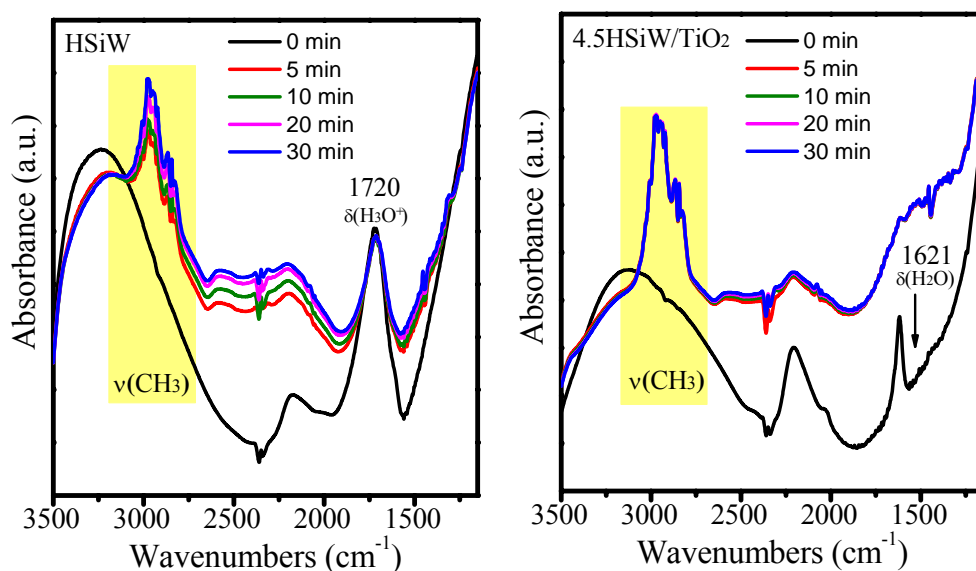


Figure 6.25. Methanol adsorption and reaction at 413 K on HSiW and 4.5HSiW/TiO₂ at different adsorption times

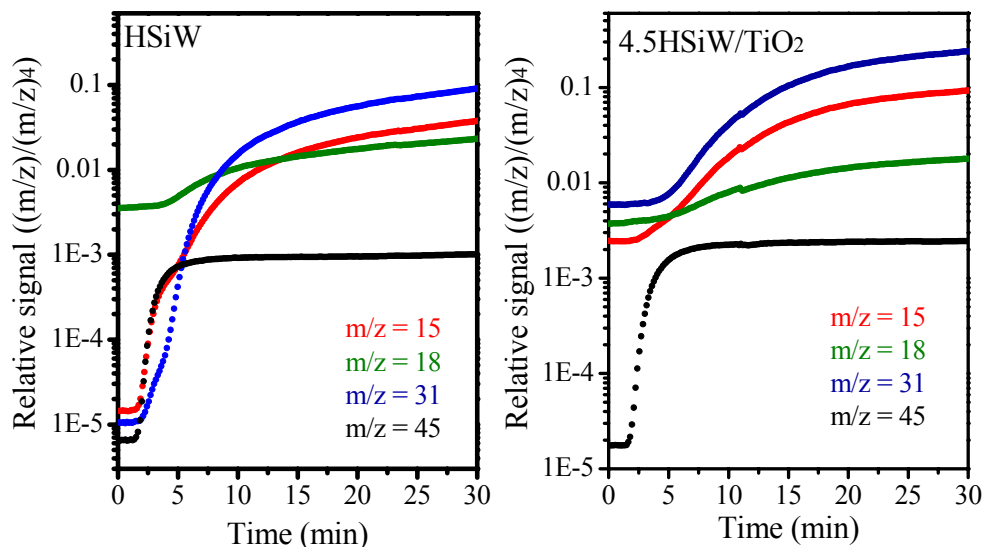


Figure 6.26. Mass signals for methane ($m/z = 15$), water ($m/z = 18$), methanol ($m/z = 31$) and dimethyl ether ($m/z = 45$) at different adsorption times

After methanol adsorption/reaction, the methanol flow was stopped and the samples were treated in He flow at increasing temperatures from 413 to 673 K at 10 K min^{-1} . Mass spectra were collected during this process in order to identify the species retained at the catalyst surfaces under the reaction conditions employed. The results are shown in Figure 6.27. Dimethyl ether is detected during the desorption process with both catalysts. The temperature required for removing dimethyl ether adsorbed on HSiW ($\sim 620 \text{ K}$) is higher than that on 4.5HSiW/TiO_2 ($\sim 560 \text{ K}$). Both for HSiW and 4.5HSiW/TiO_2 , methane is desorbed at around 673 K. Remarkably, CH_4 is only formed in HSiW.

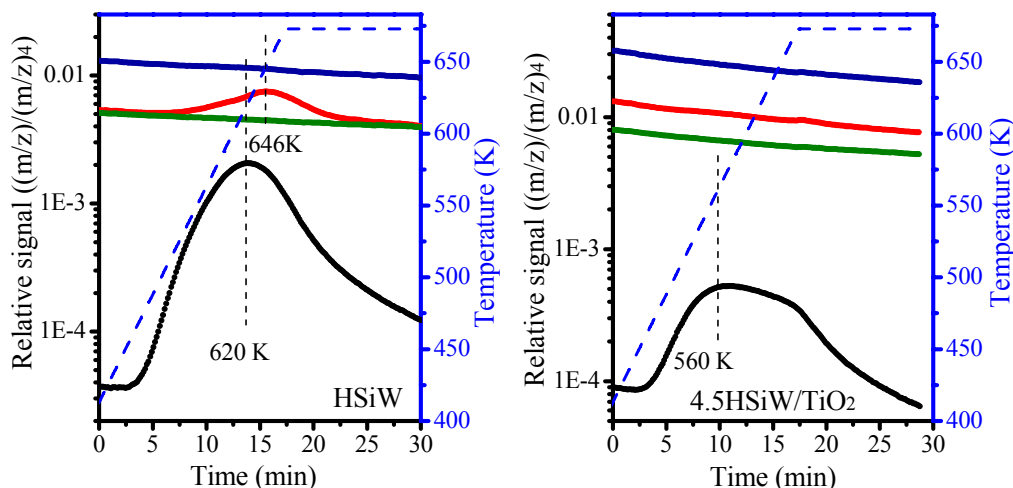


Figure 6.27. Mass signal during desorption test after methanol adsorption and reaction for methane ($m/z = 15$ (●)), water ($m/z = 18$ (●)), methanol ($m/z = 31$ (●)), dimethyl ether ($m/z = 45$ (●))

6.4. Discussion of the results

For the sake of simplicity the results will be discussed in term of HPA loading.

Below the HPA monolayer coverage. High dispersions of HPA phases on TiO₂ were observed by XPS for loadings up to 2.3 KU nm^{-2} , while at higher loadings, 3-dimensional heteropoly acid clusters are formed. Hence, 0.9HPW/TiO₂ and 0.9HSiW/TiO₂ are the only catalysts of the series where the monolayer coverage is not exceed. In these samples, the presence of Keggin structure is confirmed by Raman spectroscopy. By ¹H-NMR only protons interacting with the support are observed. In the TPD-NH₃ profiles only ammonia desorption at temperatures below 700 K was observed. Two desorption phenomena at 450 and 620 K are observed and they are ascribed to acid sites with weak and intermediate strength, respectively. Note that

adsorbed ammonia on intermediate acid sites is desorbed at 620 K, while that on TiO₂ is desorbed at 575 K, indicating that the deposition of low amount of HPA on TiO₂ leads to a slightly increase in the strength acid sites. The number of acid sites of 0.9HPW/TiO₂ and 0.9HSiW/TiO₂ is also slightly higher with respect to that on TiO₂. Supported HPAs exhibit both Brønsted and Lewis acidity, while TiO₂ only present Lewis acid sites. Hence, Brønsted acid sites are attributed to the heteropoly acid, and the Lewis sites are originated by the interaction between HPA and support, since they are not observed for bulk HPAs. Instead the lower number of acid sites and the lack of strong acid sites, 0.9HPW/TiO₂ and 0.9HSiW/TiO₂ are active in methanol dehydration reaction, indicating that acid sites with intermediate strength are also active. Nevertheless, by comparing with the rest of supported HPA, 0.9HPA/TiO₂ catalysts are less active, suggesting that strong acid sites are more active.

Above the HPA monolayer coverage. The monolayer coverage is exceeded for the catalysts with HPA loadings ≥ 2.3 KU nm⁻². The study of these catalysts by XRD and Raman spectroscopy shows that the Keggin structure of HPW and HSiW is retained after their deposition on TiO₂. The thermal stability of the Keggin structure is not substantially modified by supporting on TiO₂, and both bulk and supported HPA are thermally stable at temperatures up to 723 K. The dehydration process is reversible and the contact with the atmosphere is enough to rehydrate anhydrous H₃PW₁₂O₄₀ and H₄SiW₁₂O₄₀ to the most stable phases, H₃PW₁₂O₄₀·6H₂O and H₄SiW₁₂O₄₀·*x*H₂O (*x* > 6). By XPS, it has been found that water of crystallization is stronger adsorbed into bulk HPAs than into supported HPAs, suggesting a lower acid strength of supported catalysts. Nevertheless, both bulk and supported HPAs have strong acid sites which are able to retain adsorbed ammonia until the decomposition of Keggin structure. Both isolated and interacting with the support protons were found for 2.3HPW/TiO₂ and 2.3HSiW/TiO₂, while only isolated protons were found for the rest of catalysts. This indicates that, despite the monolayer coverage is exceeded, the

interaction between the HPA and the support is still very strong in these catalysts. The number of acid sites in the catalysts decreases when HPA is supported on TiO_2 , being the amount of acid sites lower as lower is the HPA loading. Nevertheless, expressing the acid sites per gram of HPA, it was found that a steady value is reached for HPA loading of 2.3 KU nm^{-2} . This indicates that the addition of HPA loadings exceeding the monolayer leads to an increase in the number of acid sites equal to the number of acid sites in the deposited amount of HPA bulk. Bulk HPAs show only Brønsted acid sites whereas supported HPAs present a small fraction of Lewis acid sites. Lewis acid sites on supported HPA catalyst may be originated by the interaction between HPA and support, given the absence of Lewis acid sites on bulk HPA.

The catalytic tests show that the methanol conversion for catalysts $x\text{HPA}/\text{TiO}_2$ ($x \geq 2.3$) is independent on the HPA content and lower to that for bulk HPAs. This is unexpected since the number of acid sites increases as increasing the HPA loadings and the nature of acid sites is the same for all catalysts. The difference in catalytic activity between bulk and supported HPA can be explained taking into account the different adsorption strength of water into the HPA. Several evidences have been found by XPS, *in situ* XRD and TGA of the stronger absorption of water into bulk HPA comparing with supported HPA. By DRIFT experiment of methanol adsorption, it was observed that H_2O molecules are strongly adsorbed on bulk HSiW, thoroughly the formation of hydrogen bonds with the protons of HPA. This strong interaction of H_2O with HSiW hampers methanol adsorption on the acid sites, hence all acid sites are not available to the catalytic reaction, and as a consequence the catalytic performance is slower. However, H_2O molecules do not interact strongly with HSiW/TiO_2 and are accommodated within the Keggin structure as molecular H_2O . This low interaction allows for a rapid exchange with methanol facilitating the catalytic reaction. Additionally, the strong adsorption of dimethyl ether and methane formation over bulk

HSiW have been demonstrated. The Figure 6.28 outlines the process of adsorption and reaction of methanol in HSiW and 4.5HSiW/TiO₂.

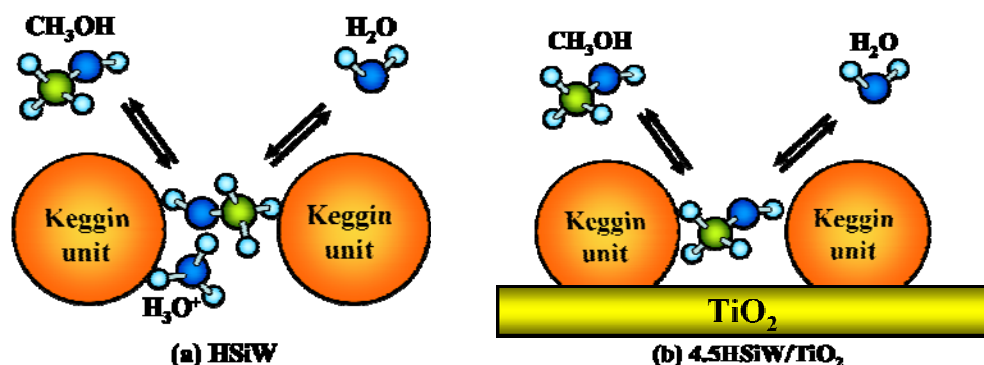


Figure 6.28. Schema of the of adsorption and reaction of methanol in HSiW (a) and 4.5HSiW/TiO₂ (b)

The similar catalytic activity found for supported HPA with loadings between 2.3 and 9.0 KU nm⁻² can be explained taking into account that not all acid sites are accessible for the methanol reaction due to the blockage of acid sites by water and reactions products. The stronger are the acid sites they are more blocked. It was found that the interaction with the support leads to a decrease in the acid strength of the HPA, and that interaction is stronger as the HPA loading decreases in the catalysts. Therefore, the stronger interaction between HPA and support, less blockage of acid sites, however, the further interaction bring the complete disappearance of strong acid sites, as it was observed for 0.9HPW/TiO₂ catalysts. Consequently, the active acid sites in the reaction of methanol dehydration are those having a specific acid strength. This can explain the differences in TOF values, since as higher is the HPA loading, higher is the acid strength and less the accessible acid sites to react, hence for calculating the TOF values the number of acid sites are overrate.

On the other hand, by ^1H -NMR it was found that the chemical structure of protons in 4.5HPW/TiO₂ changes after thermal treatment at 773 K. For untreated sample isolated protons are only observed, nevertheless, treated sample show chemical shifts at 7.9 and 2.3 ppm. The latter, which does not appear in other spectra of HPA-based catalysts, can be attributed to the species originated by the decomposition of the Keggin structure. However, the signal at 7.9 ppm has been observed before in supported HPA catalysts and it was assigned to protons which are interacting with the support surface. Despite the different protons structure and the lower number of acid sites (Table 6.4) the catalytic activity of untreated and treated 4.5HPW/TiO₂ is the same. In addition, TOF value is higher for treated sample (182 h⁻¹ at 453 K) than for untreated (142 h⁻¹ at 453 K), suggesting that acid sites in 4.5HPW/TiO₂_773K are more active than those in untreated catalyst.

6.5. Conclusions

- The structure of the HPAs remains essentially invariable after their deposition on TiO₂. Only slight distorted structure were found at low loading (< 2.3 KU nm⁻²).
- HPW, HSiW and all TiO₂ supported HPA are thermically stable at temperatures up to 723 K.
- HPA-based catalysts have strong Brønsted acid sites. Nevertheless, the interaction between the TiO₂ and the HPA leads to Lewis acidity.
- HPA-based catalysts are extremely active and selective to DME even at temperatures as low as 413 K.

- The methanol conversion of HPW/TiO₂ and HSiW/TiO₂ is much higher than on bulk HPA. It was found that supporting HPW and HSiW on TiO₂ allows for a better accessibility of small polar molecules to the active sites without compromising their acid properties.

7

Support effects in supported HPA catalysts for methanol dehydration to dimethyl ether

7. SUPPORT EFFECTS IN SUPPORTED HPA CATALYSTS FOR METHANOL DEHYDRATION TO DIMETHYL ETHER	203
7.1. Introduction	203
7.2. Preparation of catalysts	204
7.3. Results	207
7.3.1. <i>Molecular structure of supported HPA</i>	207
7.3.2. <i>Identification and quantification of the acid sites</i>	211
7.3.3. <i>Performance for methanol dehydration reaction</i>	216
7.3.3.1. <i>Catalytic test in a fix bed reactor</i>	216
7.3.3.2. <i>In situ DRIFTS coupled MS spectrometry studies of methanol reaction</i>	219
7.4. Discussion of the results	223
7.5. Conclusions	224

7. SUPPORT EFFECTS IN SUPPORTED HPA CATALYSTS FOR METHANOL DEHYDRATION TO DIMETHYL ETHER

7.1. Introduction

It has been evidenced in Chapter 6 that the catalytic performances of HPA/TiO₂ for the methanol dehydration reaction differ from that of bulk HPAs. Briefly, HPA/TiO₂ exhibit higher methanol conversion values than bulk HPAs. This is because of the higher accessibility of methanol molecules to active acid sites. Therefore, the interaction between the HPAs and the support is a very important parameter that determines the catalytic performance of HPA-based catalysts.

In the literature, several materials having different properties have been studied as solids for supporting HPAs, such as SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, MCM-41 and carbon among others [65, 143, 149, 155, 159-163]. As discussed in Chapter 6, the expected behaviour of HPA protons should be taken into account to select the optimum support. In fact, the HPA anion has a weak basic character and, as a consequence, it is expected that protons from the heteropoly acid will migrate towards the surface basic centres of the support, where they may be fixed more strongly [164]. In the case of oxidic supports the role of such basic centres is played by surface oxygen atoms, which basicity has been estimated Sanderson's theorem and Duffy's optical basicity,[164] and follows the order: SiO₂ < AlPO₄ < SiO₂-Al₂O₃ < TiO₂ < Al₂O₃ [164]. It has been reported that due to the strong interaction between HPAs acid sites and the basic centres present in certain supports such as Al₂O₃ and MgO, tend to decompose the HPA [70, 164].

The effect of the interactions between the HPA and the support for the catalytic activity of supported HPA for several reactions such as isopropanol dehydration and

MTBE synthesis has been a matter of study [149, 165]. For instance, the catalytic activity of supported HPW catalysts for isopropanol dehydration reaction has a directly relationship with the interaction between HPA and support, which decreases in the following order as follows: $\text{SiO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{Nb}_2\text{O}_5 < \text{ZrO}_2$ [58, 156]. The bulk HPW which show the highest acid strength resulted to present the highest catalytic activity (turnover frequency). On the other hand, unsupported HPW are less active than supported HPW for ethanol dehydration reaction, HPW/ SiO_2 being the most active for this reaction [132].

The nature of the interaction between the HPA and the supports (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3) and its influence in the structure, acid properties and catalytic performance for methanol dehydration reaction are explored in this Chapter.

7.2. Preparation of catalysts

A series of HPW and HSiW supported on different oxides were prepared according to the process described in Chapter 6. The supports were TiO_2 (Degussa P-25, 80 % anatase y 20 % rutile), SiO_2 (BASF D11-11), ZrO_2 (Sigma-Aldrich, nanopowder) and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Condea, Puralox NWA-15). Ethanol solutions of the appropriate amount of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (HPW) or $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (HSiW) to obtain a final HPA loading of 4.5 KU nm^{-2} in all catalysts were added to each support. The mixture was kept at room temperature for 24 h and dried at 333K for 24 h. The chemical composition (wt.%) and textural properties of the supported catalysts are collected in Table 7.1. The supported HPAs show lower specific surface areas than the corresponding supports. Supporting HPA on SiO_2 , ZrO_2 or Al_2O_3 leads to a significant decrease of the pore volume, being this effect less noticeable for TiO_2 supported HPAs. The pore distribution of supports and supported HPAs is shown in Figure 7.1.

The disappearance of the large pores of the supports and the appearance of pores with very low diameter (ca. 4 nm) indicates that HPA are supported on the inner surface of the larger pores of the support.

Table 7.1. Chemical composition and textural properties of supported HPA on different supports

Catalysts	Nominal HPA content (wt. %)	Surface area (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Pore diameter (nm)
TiO ₂	0	53	0.25	50
4.5HPW/TiO ₂	53	40	0.14	12, 52
4.5HSiW/TiO ₂	53	44	0.17	4, 52
SiO ₂	0	129	0.66	41
4.5HPW/SiO ₂	75	46	0.10	4, 45
4.5HSiW/SiO ₂	76	42	0.11	4, 45
ZrO ₂	0	39	0.27	46
4.5HPW/ZrO ₂	46	23	0.05	4, 26
4.5HSiW/ZrO ₂	46	27	0.04	4, 14
Al ₂ O ₃	0	147	0.44	9, 12
4.5HPW/Al ₂ O ₃	73	56	0.06	4, 9
4.5HSiW/Al ₂ O ₃	74	49	0.05	4, 9

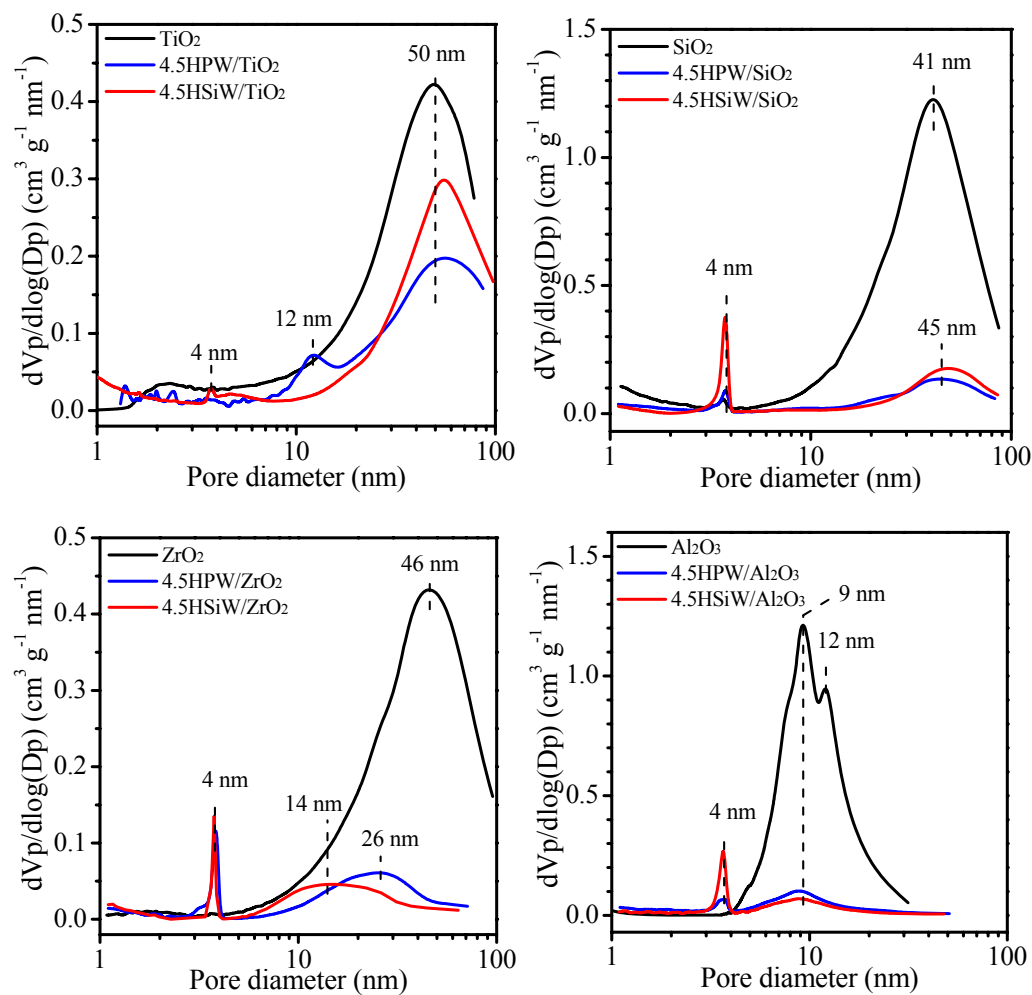


Figure 7.1. Pore diameter distribution for supports and supported HPAs

7.3. Results

7.3.1. Molecular structure of supported HPA

The crystalline structure of the supported HPAs and their evolution with temperature was studied means of X-ray diffraction. The catalysts were treated *in situ* at increasing temperatures under N₂/O₂ (80/20) flow. The recorded diffractograms for supported HPW and HSiW are shown in Figures 7.2 and 7.3, respectively. As previously described in Chapter 6, reflections of hexahydrated H₃PW₁₂O₄₀·6H₂O are observed in the diffractogram of 4.5HPW/TiO₂ at temperatures up to 373 K. At higher temperatures, the diffractograms show only reflections ascribed to the support. However, the diffractograms of SiO₂, ZrO₂ and Al₂O₃ supported HPW show the hexahydrated H₃PW₁₂O₄₀·6H₂O phase, which is stable at $T \leq 423$ K. Thermal treatment of these catalysts at 473 K results in the appearance of reflections of trihydrated H₃PW₁₂O₄₀·3H₂O, and at higher temperatures the anhydrous H₃PW₁₂O₄₀ phase is observed. 4.5HPW/SiO₂ is the only catalyst that shows no reflections of WO₃ after treatment at 823 K, indicating the higher stability of HPW when supported on SiO₂.

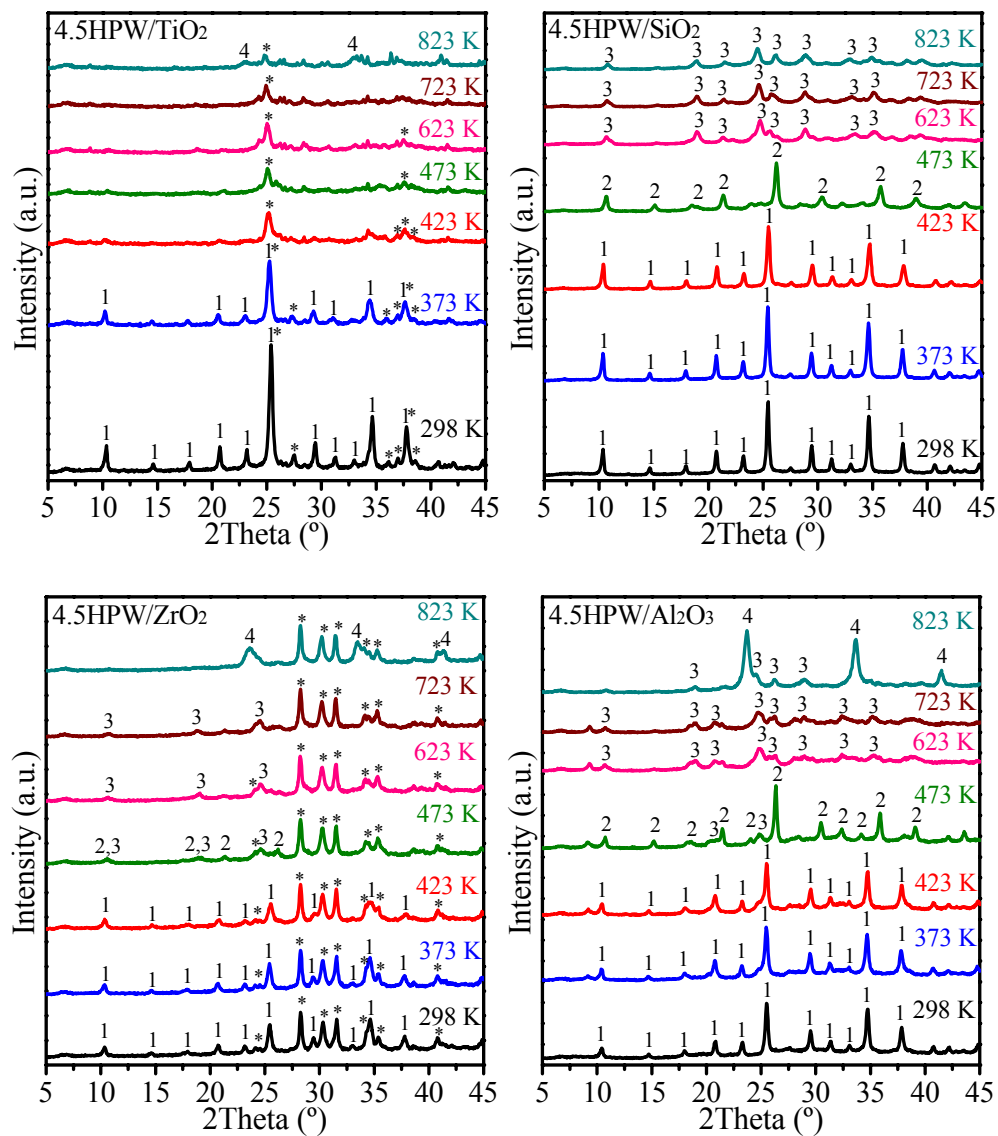


Figure 7.2. X-ray diffraction patterns of supported HPW on different supports. Reflections of supports are marked as *. Numerical assignment for H₃PW₁₂O_{40-x}H₂O: (1) $x = 6$; (2) $x = 3$; (3) $x = 0$; and for (4) WO₃

On the other hand, Figure 7.3 shows the diffractograms of supported HSiW at different temperatures. HSiW supported on TiO_2 , SiO_2 or ZrO_2 is highly hydrated at room temperature, and the reflections of $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ only appear after treatment at 373 K. These reflections remain visible for temperatures up to 423 K; but at higher temperatures the diffraction lines of the anhydrous $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ phase are observed in the diffractograms. Thermal treatment of 4.5HSiW/ TiO_2 , 4.5HSiW/ SiO_2 and 4.5HSiW/ ZrO_2 at 823 K destroys the Keggin structure and crystallites of WO_3 are formed. The behavior of 4.5HSiW/ Al_2O_3 with the temperature is different. Before thermal treatment, reflections of highly hydrated HSiW are observed. At $T \geq 373$ K the diffraction pattern of 4.5HSiW/ Al_2O_3 does not coincide with neither of the characteristic patterns of the hexahydrated, trihydrated or anhydrous HSiW phases observed before. It can be due to the strong interaction between HSiW and support which results in the formation of lacunar species $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ [149].

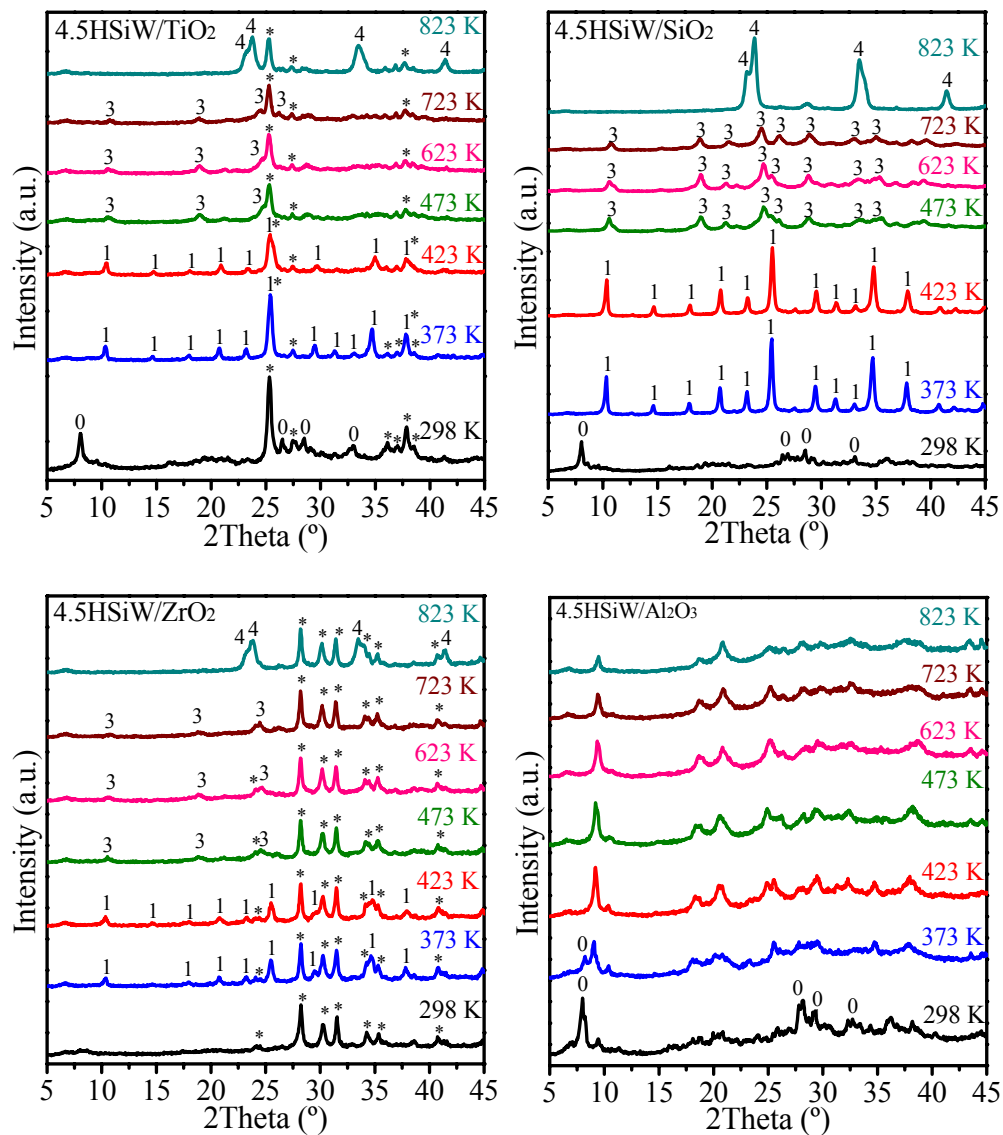


Figure 7.3. X-ray diffraction patterns of supported HSiW on different supports. Reflections of supports are marked as *. Numerical assignment for $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40-x}\text{H}_2\text{O}$: (0) $x > 6$; (1) $x = 6$; (2) $x = 3$; (3) $x = 0$; and for (4) WO_3

The Raman spectra of the bulk and the supported HPW and HSiW are shown in Figure 7.4. All bands between 800 and 1100 cm^{-1} are assigned to the HPA, since the supports do not show any signal in this region. Bulk and supported HPW catalysts show bands at 1007, 991, and 982 cm^{-1} assigned to $\nu_s(\text{W}=\text{O}_t)$, $\nu_{as}(\text{W}=\text{O}_t)$ and $\nu(\text{P}-\text{O}_a)$, respectively [140]. HSiW-based catalysts show Raman bands at 998 and 975 cm^{-1} which are assigned to $\nu_s(\text{W}=\text{O}_t)$ and $\nu_{as}(\text{W}=\text{O}_t)$, respectively [140]. The similar spectra of the bulk and supported HPA confirm the conservation of the Keggin structure after deposition on the different oxides.

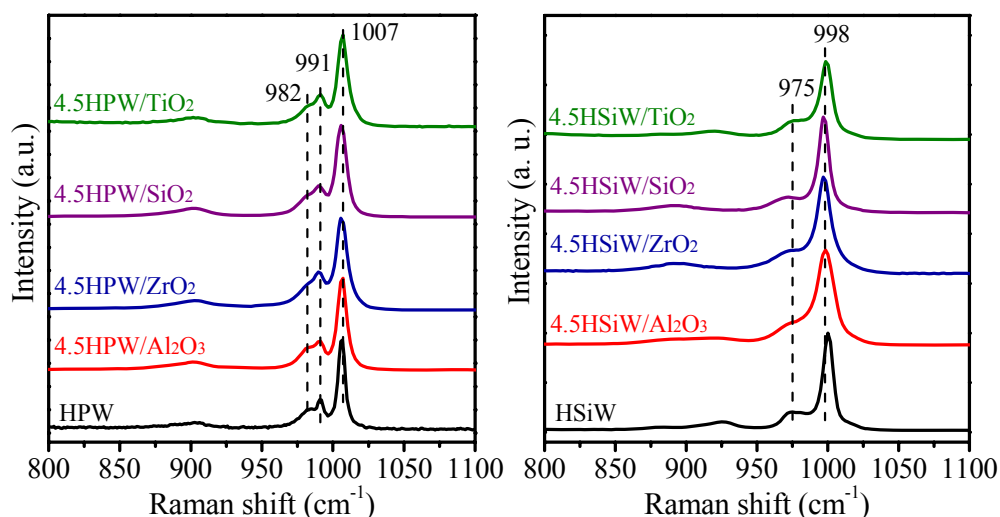


Figure 7.4. Raman spectra of bulk and supported HPA catalysts

7.3.2. Identification and quantification of the acid sites

The number of acid sites was determined from the ammonia adsorption isotherms at 373 K; the results are collected in Table 7.2 and Figure 7.5. The density of acid sites per gram of catalyst diminishes in the sequence of $\text{HPA} \approx \text{HPA}/\text{Al}_2\text{O}_3 >$

HPA/SiO₂ > HPA/TiO₂ > HPA/ZrO₂. Nevertheless, the number of acid sites per unit mass of heteropoly acid of the supported catalysts (Table 7.2) follows a different trend. TiO₂, SiO₂ and ZrO₂ supported HPA shows similar density of acid sites per HPA gram that bulk, but those for HPA/Al₂O₃ are higher.

Table 7.2. Density of acid sites of supported HPAs

Catalyst	Chemisorbed NH ₃ (mmol g _{cat} ⁻¹)	Chemisorbed NH ₃ (mmol g _{HPA} ⁻¹)
4.5HPW/TiO ₂	0.249	0.394
4.5HPW/SiO ₂	0.348	0.464
4.5HPW/ZrO ₂	0.183	0.398
4.5HPW/Al ₂ O ₃	0.384	0.526
HPW	0.390	0.390
4.5HSiW/TiO ₂	0.274	0.517
4.5HSiW/SiO ₂	0.382	0.503
4.5HSiW/ZrO ₂	0.209	0.454
4.5HSiW/Al ₂ O ₃	0.476	0.643
HSiW	0.512	0.512

The DRIFT spectra of adsorbed ammonia at 373 K on bulk and supported HPW and HSiW are shown in Figure 7.5. All catalysts show bands ascribed to protonated ammonia on Brønsted acid sites at 3232, 3041 and 2809 cm⁻¹ attributed to $\nu(\text{NH}_4^+)$; and at 1677 and 1425 cm⁻¹ assigned to $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_4^+)$ and $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_4^+)$, respectively. On the other and, in the spectra supported HPAs very weak bands due to ammonia adsorbed on Lewis acid sites at 1607-1620 and 1235-1331cm⁻¹ assigned to $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$ and $\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$, respectively, are observed. The identification of Lewis acid sites on 4.5HPW/SiO₂ and 4.5HSiW/SiO₂ is prevented because the characteristic bands

overlap with that of SiO₂ between 1100 and 1350 cm⁻¹. Since, bulk HPAs show no bands attributed to Lewis acidity, Lewis acid sites must be formed upon the interaction between HPA and supports. The bands assigned to $\delta(\text{NH}_3)$ appear at higher wavenumbers values in the spectra of HPA/Al₂O₃ than in the spectra of HPA/TiO₂ and HPA/ZrO₂ suggesting a stronger acidity of the Lewis acid sites on HPA/Al₂O₃.

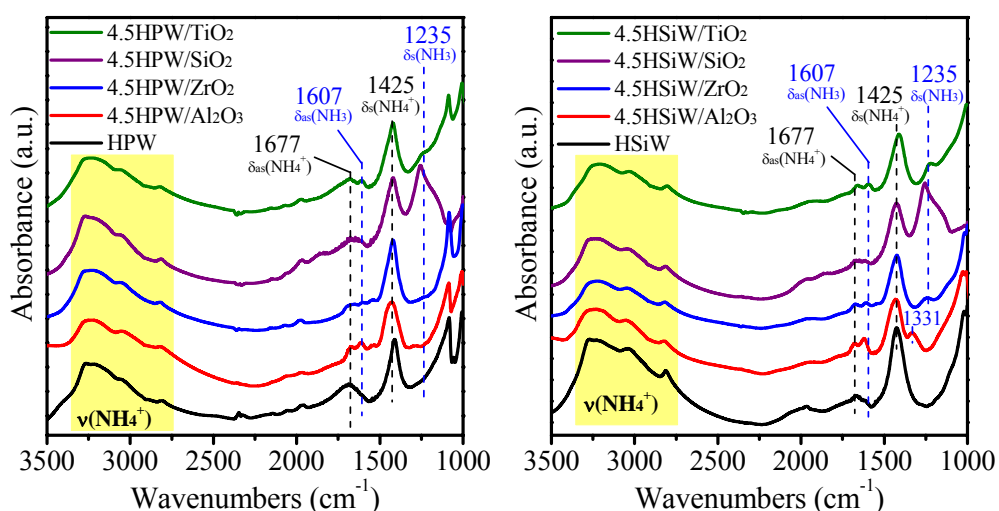


Figure 7.5. DRIFT spectra of chemisorbed ammonia at 373 K on bulk and supported HPA catalysts

¹H NMR spectra of bulk and supported HPAs are depicted in Figure 7.6. As described in Chapter 6, the spectra of 4.5HPW/TiO₂ and 4.5HSiW/TiO₂ show two signals at 9.0 and 8.9 ppm, respectively attributed to the protons of anhydrous H₃PW₁₂O₄₀ and H₄SiW₁₂O₄₀, respectively [73, 140]. SiO₂ supported HPA show signals at 3.7, 1.8 and 1.1 ppm ascribed to protons of the support. It has been reported that the signal at ca. 1.8 ppm corresponds to isolated silanol groups [$\equiv\text{Si}-\text{OH}$], while the broad signal between 2-6 ppm is ascribed to H-bonded silanol groups and/or to protons of the HPA interacting with the surface hydroxyl groups [$\equiv\text{Si}-\text{OH}\dots\text{H}^+$] [140, 166]. The spectra of HPA/SiO₂ present a peak at 8.9 ppm assigned to the protons of the

anhydrous heteropoly acids. In addition, the spectrum of 4.5HPW/SiO₂ shows a peak at 7.8 ppm attributed to protons interacting with the support. The spectra of 4.5HPW/ZrO₂ show signals at 5.3, 2.7 and 1.6 ppm ascribed to Zr-OH groups of the support [167], however, only a broad signal at 5.3 ppm assigned to the support is observed in the spectrum of 4.5HSiW/ZrO₂. The spectrum of 4.5HPW/ZrO₂ show signals at 8.9 and 7.8 ppm attributed to protons in anhydrous HPW and in HPW interacting strongly with the support. Likewise, signals at 8.1 and 7.5 ppm in the spectrum of 4.5HSiW/ZrO₂ are attributed to protons of HSiW interacting with the supports. The lower chemical shift of the protons in HSiW indicates that a stronger interaction between HSiW and ZrO₂ exist than that between HPW and ZrO₂. The spectra of HPA/Al₂O₃ show the presence of at least two types of acidic protons. The first one is characterized by a chemical shift at ca.5.1 ppm and assigned to OH groups in the Al₂O₃ [164]; the other one appears near 8.0 ppm and is attributed to the protons of HPA. The lower chemical shifts observed in the spectra of HPAs/Al₂O₃ is characteristic of strongly bonded protons, resulting from the strong interaction between HPA and the surface of the support.

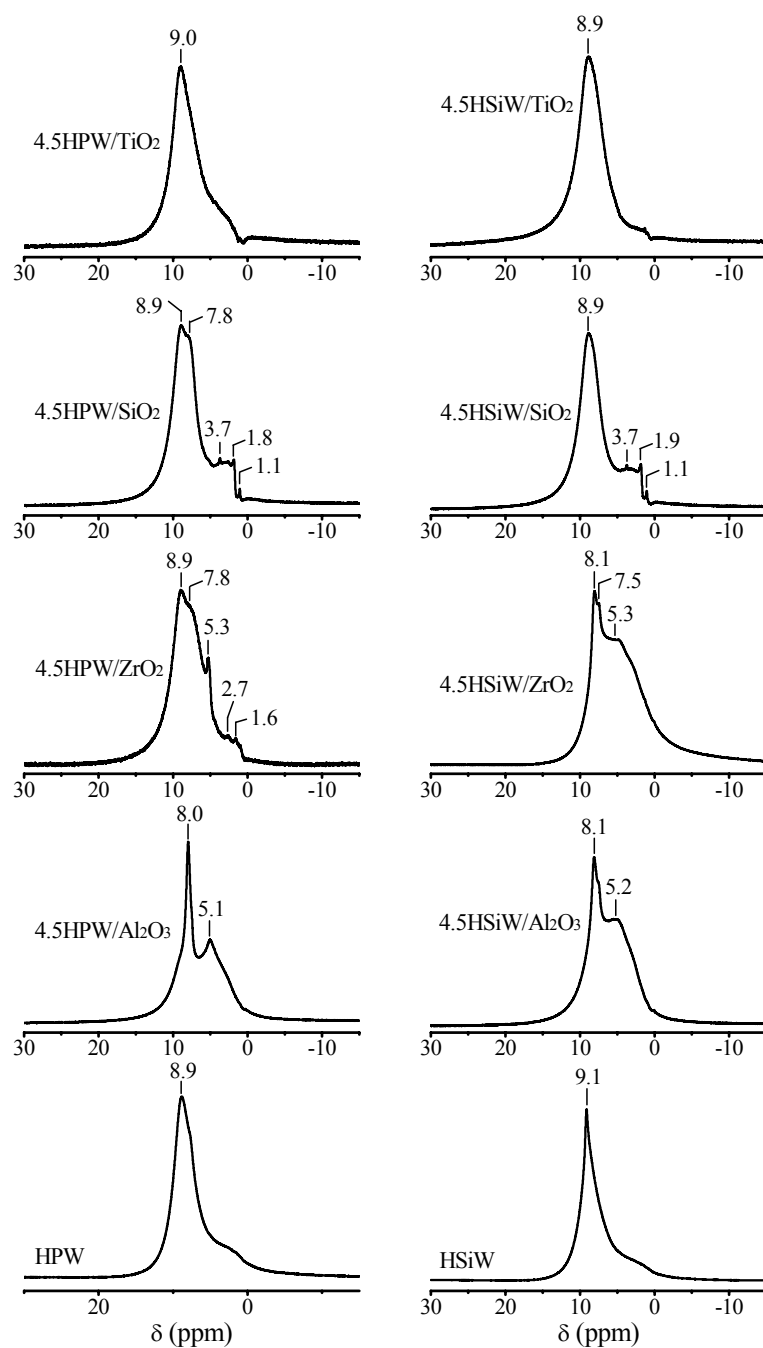


Figure 7.6. ¹H-NMR spectra of bulk and supported HPA catalysts

7.3.3. Performance for methanol dehydration reaction

7.3.3.1. Catalytic test in a fix bed reactor

Methanol dehydration was carried out under atmospheric pressure in a fixed bed reactor and within the temperature range between 413 and 453 K. A known weight of catalyst (0.2 g, 0.25-0.30 mm) was diluted with SiC (2.0 g, 0.25-0.30 mm) and packed in the reactor. Catalysts were treated in N₂ flow at 493 K during 1 h before the catalytic tests. For the reaction, a CH₃OH/N₂ (16.7 vol.% of methanol) mixture was fed into the reactor at a space velocity of 14400 cm³ h⁻¹ g_{cat}⁻¹. Figures 7.7 and 7.8 show the methanol conversion on HPW and HSiW-based catalysts, respectively. In the working conditions used, it was found that methanol does not react on the bare supports TiO₂, SiO₂ and ZrO₂, whereas Al₂O₃ was only active at temperatures higher than 433 K, showing a methanol conversion value of 5 % at 453 K, which is negligible as compared to that of the HPA-based catalysts. The selectivity to dimethyl ether is 100 % for all tested catalysts at any temperature. The performance of all catalysts significantly increases with the increasing reaction temperature from 413 to 453 K. The differences for the methanol conversion of the catalysts are stronger at higher temperatures. The bulk HPA and the Al₂O₃ supported HPAs are the least active catalysts in the series. The sequence of most active catalysts at 453 K is as follows HPA/SiO₂ > HPA/TiO₂ > HPA/ZrO₂. Noticeably, this trend is exactly the opposite of the order of the strength of the interaction of HPA with the supports SiO₂ < TiO₂ < ZrO₂ < Al₂O₃ [58, 164], indicating that a clear correlation between HPA-support interaction and catalytic performance for methanol dehydration exists. The catalytic performances of all catalysts at 453 K are summarized in Table 7.3.

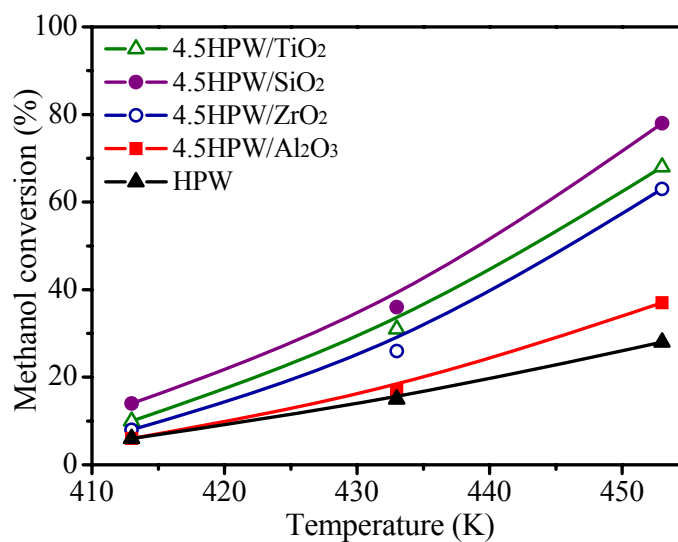


Figure 7.7. Methanol conversion as a function of the reaction temperature for bulk and supported HPW

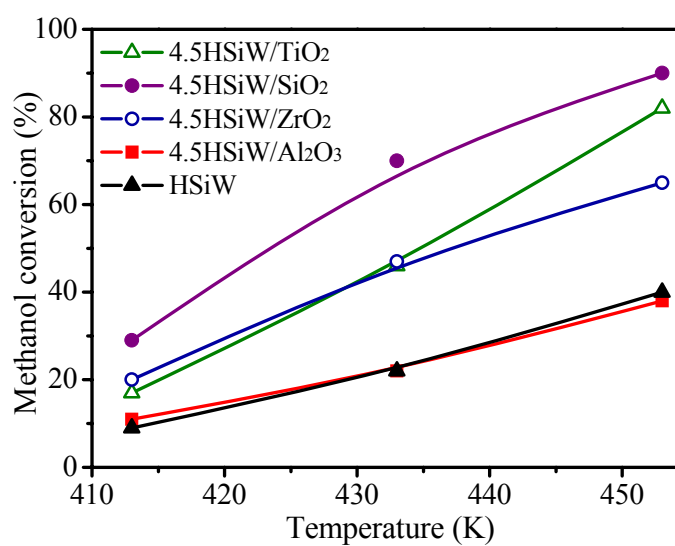


Figure 7.8. Methanol conversion as a function of the reaction temperature for bulk and supported HSiW

Table 7.3. Catalytic performance of bulk and supported HPAs at 453 K after 8 h

Catalyst	Methanol conversion (%)	Methanol conversion rate ($\text{mmol}_{\text{MeOH}} \text{h}^{-1} \text{g}^{-1}$)	TOF (h^{-1})	Carbon balance (%)
4.5HPW/TiO ₂	68	35	142	0.91
4.5HPW/SiO ₂	78	37	106	0.95
4.5HPW/ZrO ₂	63	31	172	0.99
4.5HPW/Al ₂ O ₃	37	17	22	1.02
HPW	28	15	37	0.92
4.5HSiW/TiO ₂	82	43	157	0.89
4.5HSiW/SiO ₂	90	43	111	0.91
4.5HSiW/ZrO ₂	65	30	143	0.91
4.5HSiW/Al ₂ O ₃	38	18	38	0.99
HSiW	40	21	42	1.02

Since the wt.% HPA loadings of the catalysts are different, the methanol conversion rates at 453 K have been normalized per gram of HPA; the results are shown in Figure 7.9. The highest methanol conversion rates were found for the supported HPAs on TiO₂ and ZrO₂. The normalized methanol conversion rates on HPA/SiO₂ are lower, but they are still higher than that for bulk HPAs. The lowest rates were observed for supported HPAs on Al₂O₃, which are similar to the values on bulk HPAS.

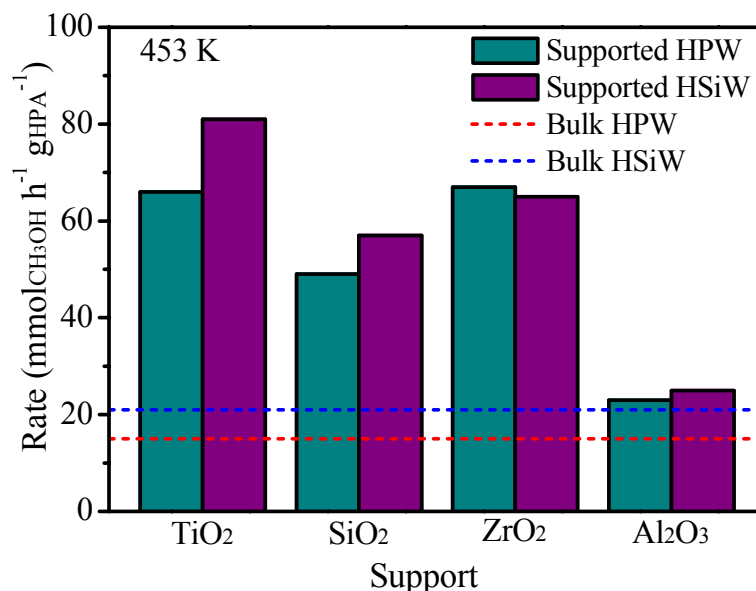


Figure 7.9. Methanol conversion rate per gram of HPA for bulk and supported HPAs

7.3.3.2. *In situ* DRIFTS coupled MS spectrometry studies of methanol reaction

All supported HSiW catalysts are studied by DRIFT spectroscopy of methanol adsorption at 413 K. Before the measurements, the catalysts were treated at 493 K, in He flow (20 mL min⁻¹) during 30 min. The methanol was admitted in the DRIFT cell by bubbling He (20 mL min⁻¹) through a glass saturator with methanol at room temperature and spectra were recorded at different adsorption times (Figure 7.10). Before methanol adsorption all supported HSiW catalysts show a band between 1616 and 1634 cm⁻¹ assigned to the $\delta(\text{H}_2\text{O})$ mode of physisorbed water [158]. This band disappears immediately from the spectra of HSiW/TiO₂, HSiW/SiO₂ and HSiW/ZrO₂ when methanol is introduced in the DRIFT cell. However, the band at 1642 cm⁻¹ in HSiW/Al₂O₃ spectrum remains visible after methanol adsorption although its intensity decreases. This observation indicates that the acidity of the HSiW/Al₂O₃ is stronger

than that of the rest of supported HSiW, and as a consequence H_2O molecules remain strongly adsorbed.

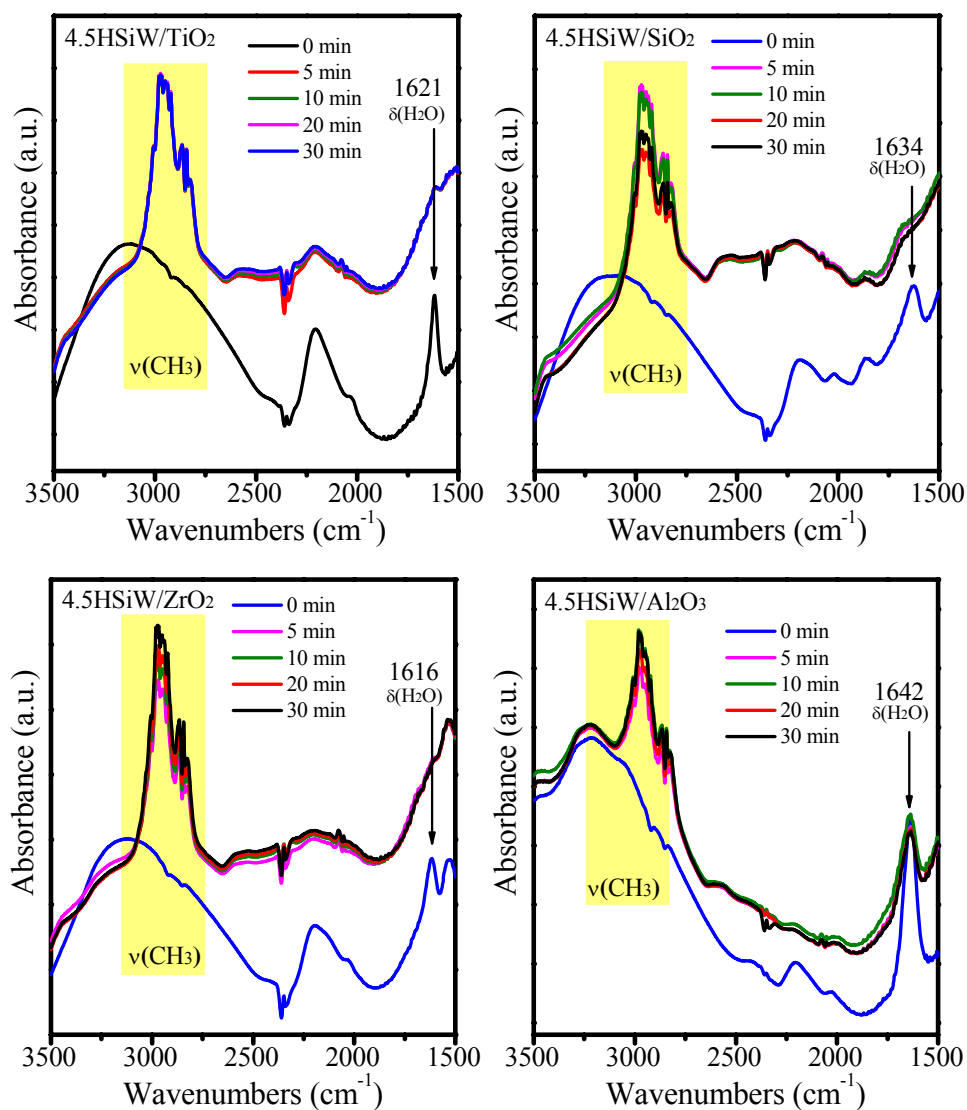


Figure 7.10. Methanol adsorption and reaction at 413 K on bulk and supported HSiW at different adsorption times

After methanol adsorption/reaction, the methanol flow was stopped and the samples were treated in He flow at increasing temperatures from 413 to 673 K at 10 K min⁻¹. Mass spectra were collected during this process in order to identify the species retained at the catalyst surfaces under the reaction conditions employed. The results are shown in Figure 7.11. Dimethyl ether are the only product detected during the desorption process with HSiW/TiO₂, HSiW/SiO₂ and HSiW/ZrO₂. Nevertheless, with HSiW/Al₂O₃ desorption of dimethyl ether is accompanied by slight desorption of methane.

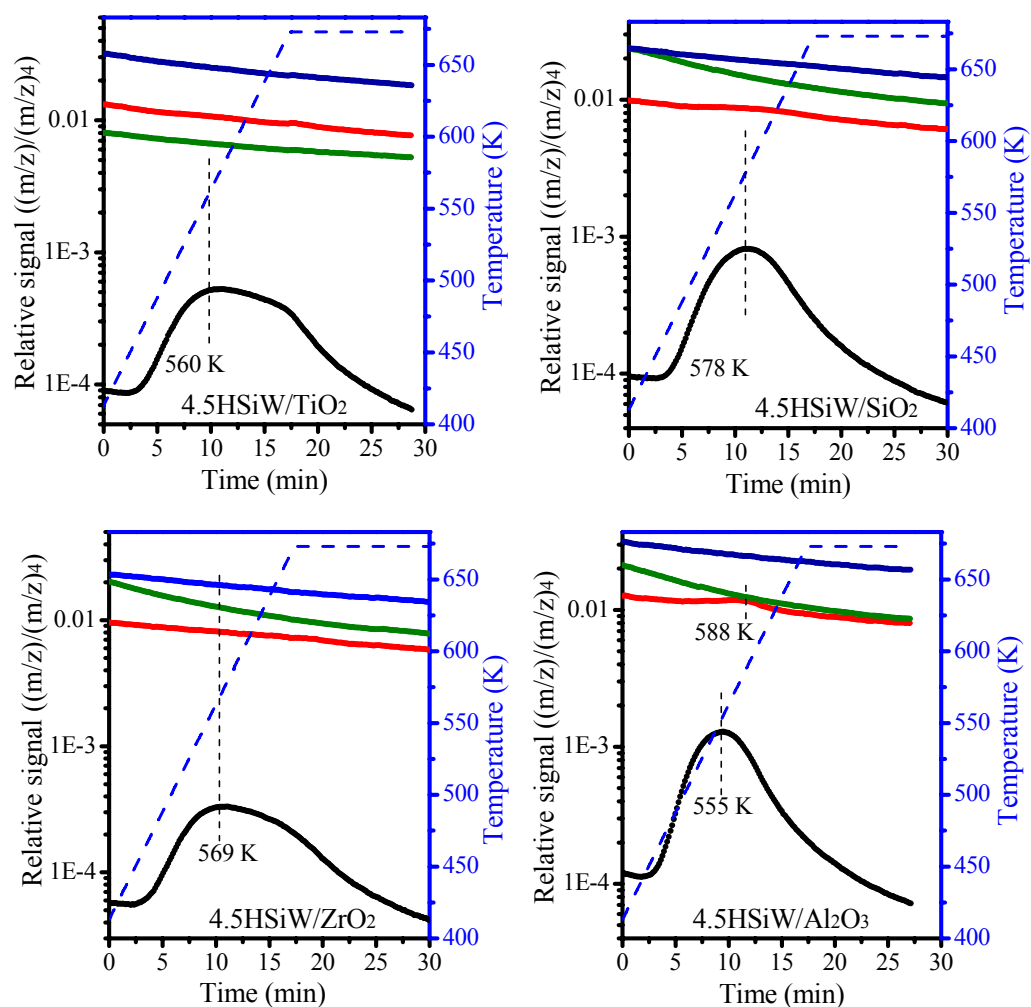


Figure 7.11. Mass signal during desorption test after methanol adsorption and reaction for methane ($m/z = 15$ (●)), water ($m/z = 18$ (●)), methanol ($m/z = 31$ (●)), dimethyl ether ($m/z = 45$ (●))

7.4. Discussion of the results

From the XRD and Raman results, it can be concluded that the Keggin structure of the heteropoly acids remains stable in HPA/TiO₂, HPA/SiO₂ and HPA/ZrO₂; however, when supported in Al₂O₃ the structure collapses, at least partially. This may be due to the different base-acid properties of Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and SiO₂, as reflected in their isoelectric points (Table 7.4). The protons of HPA interact strongly with the basic groups on the surface of Al₂O₃ causing the formation of lacunar species. The interaction of the protons of HPA with acidic supports is weaker, hence the Keggin structure remains stable.

Table 7.4. Isoelectric points of supports used to deposit HPAs [168]

Support	Isoelectric Point
Al ₂ O ₃	8.0
TiO ₂	4.7 - 6.0
ZrO ₂	4.0
SiO ₂	1.8 - 2.2

The interaction between protons of the heteropoly acids and Al₂O₃ surface are confirmed by ¹H-RMN. In the spectra of HPA/Al₂O₃ catalysts, the protons interacting with the support are the only observed (at 8.0-8.1 ppm).

When the HPA is supported on TiO₂, SiO₂ and ZrO₂ the Keggin structure of the HPA remains intact and the methanol conversion is higher than that of the bulk. However, differences were found in the methanol conversion rates per HPA gram as a function of the acidic properties of the support. HPAs supported on TiO₂ and ZrO₂, which present similar isoelectric points, show similar methanol conversion rates per HPA gram (Figure 7.9). The rate of methanol conversion of supported HPAs on SiO₂,

which has the most acidic properties, is lower as compared to HPA/TiO₂ and HPA/ZrO₂.

It has been found that the interaction between HPA and the support causes a decrease in the acid strength of the protons, favoring the accessibility of methanol molecules to active sites of HPA by replacing of crystallization water. But, it has been also observed by means of in situ DRIFT coupled to mass spectrometry studies that a fraction of active sites of HSiW/Al₂O₃ are blocked by crystallization water molecules, as it was found previously for bulk HPA. This fact explains the lower activity of HPA/Al₂O₃ as compared with HPA supported on the rest of supported studied.

7.5. Conclusions

- The structure of HPA on supported catalysts is influenced by the base-acid properties of the support. Intact Keggin structure is obtained over acidic supports (such as TiO₂, SiO₂ and ZrO₂), while basic supports (like Al₂O₃) are prone to decompose the structure on their surfaces.
- Supporting HPA on TiO₂, SiO₂ and ZrO₂ favors the accessibility of methanol molecules to active sites of HPA, however, the access of methanol molecules is prevented by crystallization water molecules of HPA supported on Al₂O₃.

Conclusiones generales / General conclusions

CONCLUSIONES

El presente manuscrito es el resultado de mi Tesis Doctoral. Las conclusiones más relevantes relacionadas con la síntesis y caracterización de catalizadores basados en wolframio para la reacción de deshidratación de metanol a dimetiléter han sido:

- **Los catalizadores heteropoliácidos de wolframio son altamente activos y selectivos en la síntesis de dimetiléter a partir de metanol a bajas temperaturas.**
- **La acidez de los heteropoliácidos de wolframio desciende al soportar, y como consecuencia, la interacción entre las moléculas de agua de cristalización y los protones ácidos del heteropoliácido se debilita.**
- **La mayor actividad de los catalizadores heteropoliácidos de wolframio soportados con respecto a los heteropoliácidos sin soportar se debe a la mayor accesibilidad de las moléculas de metanol a los centros ácidos activos.**

Conclusiones

CONCLUSIONS

The present manuscript is the outcome of my PhD thesis. It describes the most relevant findings concerning the synthesis and characterization of tungsten-based catalysts for the methanol dehydration reaction to dimethyl ether. The main conclusions are:

- **Tungsten heteropoly acid catalysts are extremely active and selective for the synthesis of dimethyl ether from methanol at low temperatures.**
- **When supported, tungsten heteropoly acids display lower acidity and as a consequence the interaction between water of crystallization molecules and the acid protons of the heteropoly acids becomes weakened.**
- **The superior catalytic performance of the supported heteropoly acids accounts to the more facile access of methanol to the active acid sites.**

Conclusions

Referencias

REFERENCIAS

- [1] BP Statistical Review of World Energy, 2011.
- [2] BP Energy Outlook 2030, 2012.
- [3] J.P. Rodrigue, C. Comtois, Chapter 8 - Transport, Energy and Environment, in: The Geography of Transport Sistem, New York, 2009.
- [4] J. Fargione, J. Hill, D. Tilman, S. Polasky, P. Hawthorne, Science, 319 (2008) 1235-1238.
- [5] T.A. Semelsberger, R.L. Borup, H.L. Greene, J. Power Sour., 156 (2006) 497-511.
- [6] T.H. Fleisch, A. Basu, R.A. Sills, J. Nat. Gas Sci. Eng., 9 (2012) 94-107.
- [7] C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes, E. Kinoshita, Fuel, 87 (2008) 1014-1030.
- [8] G. Cia, Z. Liu, R. Shi, C. He, L. Yang, C. Sun, Y. Chang, Appl. Catal. A., 125 (1995) 29.
- [9] G. Kerangueven, C. Coutanceau, E. Sibert, J.M. Léger, C. Lamy, J. Power Sour., 157 (2006) 318-324.
- [10] A. Serov, C. Kwak, Appl. Catal. B., 91 (2009) 1-10.
- [11] A.T. Aguayo, J. Ereña, D. Mier, J.M. Arandes, M. Olazar, J. Bilbao, Ind. Eng. Chem. Res., 46 (2007) 5522-5530.
- [12] K.L. Ng, D. Chadwick, B.A. Toseland, Chem. Eng. Sci., 54 (1999) 3587-3592.
- [13] Y. Fu, T. Hong, J.S. Chen, A. Auroux, J. Shen, Thermochim. Acta, 434 (2005) 22-26.
- [14] F.S. Ramos, A.M.D. Farias, L.E.P. Borges, J.L. Monteiro, M.A. Fraga, E.F. Sousa-Aguiar, L.G. Appel, Catal. Today, 101 (2005) 39-44.

Referencias

- [15] V. Vishwanathan, K.W. Jun, J.W. Kim, H.S. Roh, *Appl. Catal. A.*, 276 (2004) 251-255.
- [16] J. Fei, Z. Hou, B. Zhu, H. Lou, X. Zheng, *Appl. Catal. A.*, 304 (2006) 49-54.
- [17] M. Xu, J.H. Lunsford, D.W. Goodman, A. Bhattacharyya, *Appl. Catal. A.*, 149 (1997) 289-301.
- [18] W. Dai, W. Kong, G. Wu, N. Li, L. Li, N. Guan, *Catal. Commun.*, 12 (2011) 535-538.
- [19] W. Kong, W. Dai, N. Li, N. Guan, S. Xiang, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 308 (2009) 127-133.
- [20] K.S. Yoo, J.H. Kim, M.J. Park, S.J. Kim, O.S. Joo, K.D. Jung, *Appl. Catal., A*, 330 (2007) 57-62.
- [21] D. Mao, W. Yang, J. Xia, B. Zhang, G. Lu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 250 (2006) 138-144.
- [22] F. Raoof, M. Taghizadeh, A. Eliassi, F. Yaripour, *Fuel*, 87 (2008) 2967-2971.
- [23] F. Yaripour, F. Baghaei, I. Schmidt, J. Perregaard, *Catal. Commun.*, 6 (2005) 147-152.
- [24] V. Vishwanathan, H.S. Roh, J.W. Kim, K.W. Jun, *Catal. Lett.*, 96 (2004) 23-28.
- [25] Q. Sun, Y. Fu, H. Yang, A. Auroux, J. Shen, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 275 (2007) 183-193.
- [26] E.I. Ross-Medgaarden, W.V. Knowles, T. Kim, M.S. Wong, W. Zhou, C.J. Kiely, I.E. Wachs, *J. Catal.*, 256 (2008) 108-125.
- [27] R.T. Carr, M. Neurock, E. Iglesia, *J. Catal.*, 278 (2011) 78-93.
- [28] A. Ciftci, D. Varisli, C.K. Tokay, N.A. Sezgi, T. Dogu, *Chem. Eng. J.*, 207-208 (2012) 85-93.

- [29] S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, J.L.G. Fierro, C. Sener, T. Dogu, *Appl. Catal., B* 92 (2009) 250-261.
- [30] Q. Xu, T. Li, Y. Yan, *J. Fuel Chem. Tech.*, 36 (2008) 176-180.
- [31] J. Xia, D. Mao, W. Tao, Q. Chen, Y. Zhang, Y. Tang, *Microporous Mesoporous Mater.*, 91 (2006) 33-39.
- [32] D. Mao, W. Yang, J. Xia, B. Zhang, Q. Song, Q. Chen, *J. Catal.*, 230 (2005) 140-149.
- [33] T. Takeguchi, K. Yanagisawa, T. Inui, M. Inoue, *Appl. Catal. A.*, 192 (2000) 201-209.
- [34] M. Xu, D.W. Goodman, A. Bhattacharyya, *Appl. Catal. A.*, 149 (1997) 303-309.
- [35] J.G. Highfield, J.B. Moffat, *J. Catal.*, 95 (1985) 108-119.
- [36] L. Kubelková, J. Nováková, K. Nedomová, *J. Catal.*, 124 (1990) 441-450.
- [37] K. Lertjamratn, P. Praserttham, M. Arai, J. Panpranot, *Appl. Catal., A*, 378 (2010) 119-123.
- [38] C.H. Bartholomew, *Appl. Catal. A.*, 212 (2001) 17-60.
- [39] F.J. Keil, *Microporous Mesoporous Mater.*, 29 (1999) 49-66.
- [40] M. Stöcker, *Microporous Mesoporous Mater.*, 29 (1999) 3-48.
- [41] Y. Wang, Q. Chen, W. Yang, Z. Xie, W. Xu, D. Huang, *Appl. Catal. A.*, 250 (2003) 25-37.
- [42] D.J. Moodley, C. van Schalkwyk, A. Spamer, J.M. Botha, A.K. Datye, *Appl. Catal. A.*, 318 (2007) 155-159.
- [43] M.G. Falco, S.A. Canavese, N.S. Fígoli, *Catal. Today*, 107-108 (2005) 778-784.
- [44] X.R. Chen, C.L. Chen, N.P. Xu, C.Y. Mou, *Catal. Today*, 93-95 (2004) 129-134.

Referencias

- [45] X. Yang, W. Dai, C. Guo, H. Chen, Y. Cao, H. Li, H. He, K. Fan, *J. Catal.*, 234 (2005) 438-450.
- [46] T. Onfroy, V. Lebarbier, G. Clet, M. Houalla, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 318 (2010) 1-7.
- [47] T. Onfroy, G. Clet, M. Houalla, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 3345-3354.
- [48] T. Kim, A. Burrows, C.J. Kiely, I.E. Wachs, *J. Catal.*, 246 (2007) 370-381.
- [49] D.S. Kim, M. Ostromecki, I.E. Wachs, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 106 (1996) 93-102.
- [50] E.I. Ross Medgaarden, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 15089-15099.
- [51] I.E. Wachs, T. Kim, E.I. Ross, *Catal. Today*, 116 (2006) 162-168.
- [52] L. Dong, Y. Hu, F. Xu, D. Lu, B. Zu, Z. Hu, Y. Chen, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 78-85.
- [53] T. Onfroy, G. Clet, S.B. Bukallah, T. Visser, M. Houalla, *Appl. Catal. A.*, 298 (2006) 80-87.
- [54] V. Lebarbier, G. Clet, M. Houalla, *J. Phys. Chem. B*, 2006 (2006) 22608-22617.
- [55] J.E. Herrera, J.H. Kwak, J.Z. Hu, Y. Wang, C.H.F. Peden, J. Macht, E. Iglesia, *J. Catal.*, 239 (2006) 200-211.
- [56] Y.P. Jeannin, *Chem. Rev.*, 98 (1998) 51-76.
- [57] J.F. Keggin, *Proceedings of the Royal Society Lond.A*, 144 (1934) 45-100.
- [58] A.M. Alsalme, P.V. Wiper, Y.Z. Khimyak, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *J. Catal.*, 276 (2010) 181-189.
- [59] I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, 98 (1998) 171-198.
- [60] I.V. Kozhevnikov, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 305 (2009) 104-111.

- [61] S.K. Bhorodwaj, D.K. Dutta, *Appl. Clay Sci.*, 53 (2011) 347-352.
- [62] K. Okumura, K. Yamashita, K. Yamada, M. Niwa, *J. Catal.*, 245 (2007) 75-83.
- [63] D.i.P. Sawant, B.M. Devassy, S.B. Halligudi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 217 (2004) 211-217.
- [64] Y. Kamiya, Y. Ooka, C. Obara, R. Ohnishi, T. Fujita, Y. Kurata, K. Tsuji, T. Nakajyo, T. Okuhara, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 262 (2007) 77-85.
- [65] A.D. Newman, D.R. Brown, P. Siril, A.F. Lee, K. Wilson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 2893-2902.
- [66] E. López-Salinas, J.G. Hernández-Cortéz, M.A. Cortés-Jácome, J. Navarrete, M.E. Llanos, A. Vázquez, H. Armendáriz, T. López, *Appl. Catal. A.*, 175 (1998) 43-53.
- [67] L. Nakka, E. Molinari, I.E. Wachs, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 15544-15554.
- [68] A. Micek-Ilnicka, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 308 (2009) 1-14.
- [69] A.M. Alsalme, P.V. Wiper, Y.Z. Khimyak, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *Journal of Catalysis*, 276 (2010) 181-189.
- [70] Y. Wu, X. Ye, X. Yang, X. Wang, W. Chu, Y. Hu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (1996) 2546-2560.
- [71] I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, R.J.J. Jansen, H. van Bekkum, *Catal. Lett.*, 27 (1994) 187-197.
- [72] K.Y. Lee, N. Mizuno, T. Okuhara, M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 62 (1989) 1731-1739.
- [73] S. Uchida, K. Inumari, M. Misono, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 8108-8115.
- [74] G. Li, Y. Ding, J. Wang, X. Wang, J. Suo, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 262 (2007) 67-76.

Referencias

- [75] Y. Kamiya, T. Okuhara, M. Misono, A. Miyaji, K. Tsuji, T. Nakajyo, *Catal. Surv. Asia*, 12 (2008) 101-113.
- [76] Y. Hirano, K. Inumaru, T. Okuhara, M. Misono, *Chemical Letters*, 12 (1996) 1111-1112.
- [77] K. Inumaru, N. Jin, S. Uchida, M. Misono, *Chem. Commun.*, (1998) 1489-1490.
- [78] J.W. Geus, A.J. van Dillen, Preparation of Supported Catalysts by Deposition-Precipitation, in: G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Eds.) *Preparation of Solid Catalysts*, Wiley-VCH, 1999.
- [79] *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*, Second ed., VCH, New York, 1992.
- [80] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, S. T., *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603.
- [81] S. Brunauer, H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
- [82] R. Jenkins, R. Snyder, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, John Wiley and Sons, Inc, 1996.
- [83] C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, L.H. Gale, *Surface and Interface Analysis*, 3 (1981) 211-225.
- [84] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, in: *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin Elmer Corp., Minesota, 1978.
- [85] J. Pérez-Ramírez, R.J. Berger, G. Mul, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Catal. Today*, 60 (2000) 93-109.
- [86] G.J. Hutchings, G.W. Watson, D.J. Willock, *Microporous Mesoporous Mater.*, 29 (1999) 67-77.
- [87] I.E. Wachs, *Catal. Today*, 27 (1996) 437-455.

- [88] R.T. Sanderson, *J. Chem. Edu.*, 65 (1988) 112-118.
- [89] I.E. Wachs, *Catal. Today*, 100 (2005) 79-94.
- [90] J.W. van Put, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 13 (1995) 61-76.
- [91] Z. Zhang, M. Muhammed, *Thermochimica Acta*, 400 (2003) 235-245.
- [92] R.B. Quincy, M. Houalla, D.M. Hercules, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 346 (1993) 676-682.
- [93] M.M. Ostromecki, L.J. Burcham, I.E. Wachs, N. Ramani, J.G. Ekerdt, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 132 (1998) 43-57.
- [94] A. Gutiérrez-Alejandre, P. Castillo, J. Ramírez, G. Ramis, G. Busca, *Appl. Catal., A*, 216 (2001) 181-194.
- [95] J.A. Horsley, I.E. Wachs, J.M. Brown, G.H. Via, F.D. Hardcastle, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 4014-4020.
- [96] M.A. Vuurman, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 9928-9937.
- [97] U. Balachandran, N.G. Eror, *J. Sol. Stat. Chem.*, 42 (1982) 276-282.
- [98] P. Biloen, G.T. Pott, *J. Catal.*, 30 (1973) 169-174.
- [99] F. Di Grégorio, V. Keller, T. Di Costanzo, J.L. Vignes, D. Michel, G. Maire, *Appl. Catal. A.*, 218 (2001) 13-24.
- [100] L. Karakostas, H. Matralis, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, *J. Catal.*, 162 (1996) 306-319.
- [101] A.M. Turek, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 5000.
- [102] G. Busca, *Catal. Today*, 41 (1998) 191-206.
- [103] M.D. Hernández-Alonso, S. García-Rodríguez, S. Suárez, R. Portela, B. Sánchez, J.M. Coronado, *Catal. Today*, In press (2012).

Referencias

- [104] G. Martra, *Appl. Catal. A.*, 200 (2000) 275-285.
- [105] G. Ramis, C. Cristiani, S.A. Elmi, P. Villa, *J. Mol. Catal.*, 61 (1990) 319-331.
- [106] G. Busca, V. Lorenzelli, G. Ramis, J. Willey, *Langmuir*, 9 (1993).
- [107] B.A. Morrow, Chapter 3 Surface Groups on Oxides, in: J.L.G. Fierro (Ed.) *Studies in Surface Science and Catalysis Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts Methods of Surface Analysis*, Elsevier, 1990, pp. A161-A224.
- [108] A.J. Tyler, F.H. Hambleton, J.A. Hockey, *J. Catal.*, 13 (1969) 35-42.
- [109] M.L. Hair, *J. Non-Crystal. Sol.*, 19 (1975) 299-309.
- [110] G. Busca, The Use of Infrared Spectroscopic Methods in the Field of Heterogeneous Catalysis by Metal Oxides, in: S.D. Jackson, S.J.H. Justin (Eds.) *Metal Oxide Catal.*, 2009, pp. 95-175.
- [111] P. Berteau, B. Delmon, *Catal. Today*, 5 (1989) 121-137.
- [112] G. Ramis, G. Busca, C. Cristiani, L. Lietti, P. Forzatti, F. Bregani, *Langmuir*, 8 (1992) 1744-1749.
- [113] J. Macht, E. Iglesia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 5331-5343.
- [114] S.L. Soled, G.B. McVicker, L.L. Murrell, L.G. Sherman, N.C. Dispenziere, S.L. Hsu, D. Waldman, *J. Catal.*, 111 (1988) 286-295.
- [115] Y.T. Chua, P.C. Stair, *J. Catal.*, 213 (2003) 39-46.
- [116] C. Li, P. Stair, *Catal. Today*, 33 (1997) 353-360.
- [117] P.C. Stair, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 5 (2001) 365-369.
- [118] G. Mestl, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 158 (2000) 45-65.

- [119] S.S. Chan, I.E. Wachs, L.L. Murrell, L. Wang, K. Hall, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 5831-5835.
- [120] C. Pfaff, M.J. Pérez Zurita, C. Scott, P. Patiño, M.R. Goldwasser, J. Goldwasser, F.M. Mulcahy, M. Houalla, D.M. Hercules, *Catal. Lett.*, 49 (1997) 13-16.
- [121] T. Onfroy, G. Clet, M. Houalla, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 14588-14594.
- [122] G. Busca, *J. Raman Spectrosc.*, 33 (2002) 348-358.
- [123] C. Deiana, E. Fois, S. Coluccia, G. Martra, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 21531-21538.
- [124] K.I. Handjiivanoc, G.N. Vayssilov, *Adv. Catal.*, 47 (2002) 307-511.
- [125] G. Busca, G. Martra, A. Zecchina, *Catal. Today*, 56 (2000) 361-370.
- [126] S. Lecarpentir, J. Van Gestel, K. Thomas, M. Houalla, *J. Catal.*, 245 (2007) 45-54.
- [127] X. Chen, G. Clet, K. Thomas, M. Houalla, *J. Catal.*, 273 (2010) 236-244.
- [128] A.M.D. de Farias, A.M.L. Esteves, F. Ziarelli, S. Caldarelli, M.A. Fraga, L.G. Appel, *Appl. Surf. Sci.*, 227 (2004) 132-138.
- [129] C. Martín, G. Solana, P. Malet, V. Rives, *Catal. Today*, 78 (2003) 365-376.
- [130] N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.*, 98 (1998) 199-217.
- [131] M. Misono, N. Mizuno, K. Katamura, A. Kasai, Y. Konishi, K. Sakata, T. Okuhara, Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 55 (1982) 400-406.
- [132] A. Micek-Ilnicka, E. Bielanska, L. Litynska-Dobrzynska, A. Bielanski, *App. Catal. A: Gen.*, 421-422 (2012) 91-98.
- [133] T. Okuhara, T. Arai, T. Ichiki, K.Y. Lee, M. Misono, *Journal of Molecular Catalysis*, 55 (1989) 293-301.

Referencias

- [134] K.Y. Lee, T. Arai, S. Nakata, S. Asaoka, T. Okuhara, M. Misono, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 2836-2842.
- [135] S.M. Kumbar, S.B. Halligudi, *Catal. Commun.*, 8 (2007) 800-806.
- [136] P. Madhusudhan Rao, A. Wolfson, S. Kababya, S. Vega, M.V. Landau, *J. Catal.*, 232 (2005) 210-225.
- [137] L. Marosi, E. Escalona Platero, J. Cifre, C. Otero Are n, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 1949-1955.
- [138] R. Thouvenot, M. Fournier, R. Franck, C. Rocchiccioli-Deltcheff, *Inorganic Chemistry*, 23 (1984) 598-605.
- [139] S.R. Matkovic, L.E. Briand, M.A. Bañares, *Mater. Res. Bull.*, 46 (2011) 1946-1948.
- [140] N. Legagneux, J.M. Basset, A. Thomas, F. Lefebvre, A. Goguet, J. Sa, C. Hardacre, *Dalton Trans.*, (2009) 2235-2240.
- [141] P.A. Jalil, M. Faiz, N. Tabet, N.M. Hamdan, Z. Hussain, *J. Catal.*, 217 (2003) 292-297.
- [142] R. Dziembaj, A. Malecka, Z. Piwowarska, A. Bielanski, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 112 (1996) 423-430.
- [143] E. Caliman, J.A. Dias, S.C.L. Dias, A.G.S. Prado, *Catal. Today*, 107-108 (2005) 816-825.
- [144] L.R. Pizzio, M.N. Blanco, *Microporous Mesoporous Mater.*, 103 (2007) 40-47.
- [145] J. Haber, L. Matachowski, D. Mucha, J. Stoch, P. Sarv, *Inorganic Chemistry*, 44 (2005) 6695-6703.
- [146] M. Fournier, F. Feumi-Jantou, C. Rabla, G. Hervé, S. Launay, *J. Mater. Chem.*, 2 (1992) 971-978.

- [147] L. Pesaresi, D.R. Brown, A.F. Lee, J.M. Montero, H. Williams, K. Wilson, *App. Catal. A: Gen.*, 360 (2009) 50-58.
- [148] Y. Yamamoto, S. Hatanaka, K. Tsuji, K. Tsuneyama, R. Ohnishi, H. Imai, Y. Kamiya, T. Okuhara, *App. Catal. A: Gen.*, 344 (2008) 55-60.
- [149] L.R. Pizzio, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, *Appl. Catal., A*, 167 (1998) 283-294.
- [150] M. Tamura, K. Shimizu, A. Satsuma, *App. Catal., A*, 433-434 (2012) 135-145.
- [151] S.M. Jung, P. Grange, *App. Catal., B*, 36 (2002) 325-332.
- [152] H. Pfeifer, D. Freude, M. Hunger, *Zeolites*, 5 (1985) 274-286.
- [153] T. Baba, Y. Ono, *App. Catal., A*, 181 (1999) 227-238.
- [154] V.M. Mastikhin, V.V. Terskikh, M.N. Timofeeva, O.P. Krivoruchko, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 95 (1995) 135-140.
- [155] V.M. Mastikhin, S.M. Kulikov, A.V. Nosov, I.V. Kozhevnikov, I.L. Mudrakovsky, M.N. Timofeeva, *J. Mol. Catal.*, 60 (1990) 65-70.
- [156] G.C. Bond, S.J. Frodsham, P. Jubb, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *J. Catal.*, 293 (2012) 158-164.
- [157] G. Busca, *Catal. Today*, 27 (1996) 457-496.
- [158] D.A. Panayotov, S. Burrows, M. Mihaylov, K. Hadjiivanov, B.M. Tissue, J.R. Morris, *Langmuir*, 26 (2010) 8106-8112.
- [159] E. López-Salinas, J.G. Hernández-Cortéz, I. Schifter, E. Torres-García, J. Navarrete, A. Gutiérrez-Carrillo, T. López, P.P. Lottici, D. Bersani, *App. Catal., A*, 193 (2000) 215-225.
- [160] J.C. Edwards, C.Y. Thiel, B. Benac, J.F. Knifton, *Catal. Lett.*, 51 (1998) 77-83.

Referencias

- [161] A. Thomas, C. Dablemont, J.M. Basset, F. Lefebvre, C. R. Chim., 8 (2005) 1969-1974.
- [162] I.V. Kozhevnikov, Catal. Lett., 30 (1995) 241-252.
- [163] F.X. Liu-Cai, B. Sahut, E. Faydi, A. Auroux, G. Hervé, Appl. Catal., A, 185 (1999) 75-83.
- [164] A. Bielanski, A. Lubanska, J. Pozniczek, A. Micek-Ilnicka, App. Catal., A, 238 (2003) 239-250.
- [165] A. Bielanski, A. Lubanska, J. Pozniczek, A. Micek-Ilnicka, App. Catal. A: Gen., 256 (2003) 153-171.
- [166] E. Grinerval, X. Rozanska, A. Baudouin, E. Berrier, F. Delbecq, P. Sautet, J.M. Basset, F. Lefebvre, J. Phys. Chem. C, 114 (2010) 19024-19034.
- [167] H. Yu, H. Fang, H. Zhang, B. Li, F. Deng, Catal. Commun., 10 (2009) 920-924.
- [168] G.A. Parks, Chem. Rev., 65 (1965) 177-198.

Anexos

ANEXO 1. SÍMBOLOS, LETRAS GRIEGAS Y ACRÓNIMOS**Lista de símbolos**

A	Absorbancia
A_B	<i>Area of IR band of pyridine adsorbed on Brønsted acid sites</i>
A_L	<i>Area of IR band of pyridine adsorbed on Lewis acid sites</i>
au	<i>Arbitral units</i>
b_0	Camino óptico
d_g	Diámetro de grano del catalizador
E_0	Nivel energético de un electrón en su estado fundamental
E_1	Nivel energético superior de un electrón
ΔH^0	Entalpía de formación en condiciones normales
I	Intensidad
L	Distancia interplanar
L_{LC}	Longitud del lecho catalítico
m	Masa de catalizador cargada al reactor
m/z	Masa / número cargas del ión
M^*	Átomo en su estado excitado

M^0	Átomo en su estado fundamental
M_i	Número de moles de metanol que entran al reactor
M_f	Número de moles de metanol que salen del reactor
Mtoe	<i>Million tonnes oil equivalent</i>
n_x	Número de átomos de carbono del producto x
N_A	Número de Avogadro
n_{act}	Número de centros activos del catalizador
P_0	Presión de saturación de N_2 a 77 K
P_x	Número de moles obtenidos del producto x
Q_{CH_3OH}	Caudal molar de metanol
S_{BET}	Superficie específica
S_x	Selectividad hacia el producto x
ua	Unidades arbitrarias
V_{ads}	Volumen de gas adsorbido
V_m	Volumen de la monocapa
$V_{reacción}$	Velocidad de reacción de metanol
X_{CH_3OH}	Conversión de metanol
Z	Número atómico

Lista de símbolos en letras griegas

δ	Desplazamiento químico
ε	Coefficiente de extinción
γ_n	Constante giromagnética de un núcleo
λ	Longitud de onda incidente
λ_A	Camino medio libre del fotón
μ_n	Momento magnético de un núcleo
ν_0	Frecuencia de resonancia
θ	Ángulo de incidencia
σ	Área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa
σ_A	Factor de sensibilidad elemental
ω_0	Frecuencia de la radiación electromagnética
ω	Número de ondas

Lista de acrónimos

BE	Energía de ligadura (<i>binding energy</i>)
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
BTL	<i>Biomass-to-Liquids</i>
CFCs	<i>Chlorofluoro carbons</i>
CP	<i>Cross Polarization</i>
CRAMPS	<i>Combined Rotation and Multiple Pulse Spectroscopy</i>
CTL	<i>Coal-to-Liquids</i>
DME	Dimetiléter
DRIFT	Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier
DTG	Derivada del perfil del análisis termogravimétrico
ETBE	Etil tert-butil éter
FID	Detector de ionización de llama
FT	Síntesis Fischer-Tropsch
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
FWMH	<i>Full width at middle height</i>
GEI	Gases de efecto invernadero

GLP	Gas licuado de petróleo
GTL	<i>Gas-to-Liquids</i>
GWP	<i>Global Warming Potential</i>
$^1\text{H-NMR}$	Resonancia magnética nuclear de protón en estado sólido
HFC:	Hidrofluorocarbono
HPA	Heteropoliácido
ICP-OES	Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (<i>Inductively Coupled Plasma Optic Emission Spectrometry</i>)
IDAE	Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía
IR	Espectroscopia infrarroja
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
KU	<i>Keggin unit</i>
MAS	<i>Magic Angle Spinning</i>
MS	Espectrometría de masas
MTBE	Metil tert-butil éter
NMR	Resonancia magnética nuclear
OCDE	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico
PER	Plan de Energías Renovables

PFC:	Perfluorocarbono
PyH ⁺	<i>IR band due to pyridine adsorption on Brønsted acid sites</i>
PyL	<i>IR band due to pyridine adsorption on Lewis acid sites</i>
SAPO	Silicoaluminofosfato
SF ₆ :	Hexafluoruro de azufre
TCD	Detector de conductividad térmica
TGA	Análisis termogravimétrico
TOF	<i>Turnover frequency</i>
TPD-NH ₃	Desorción térmica programada de amoníaco
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
XRD	Difracción de rayos X